

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



Tesis Doctoral

**Síntesis, caracterización, estudio vibracional,
conformacional y teórico de tiolactonas.**

Licenciada en Química

NAHIR YERELY DUGARTE JIMENEZ

Dirección

Profesor Dr. Dr. Carlos Omar Della Védova

La Plata, Argentina
2010

A mis padres

*Si yo pudiera enumerar cuánto debo a mis grandes antecesores y
contemporáneos, no me quedaría mucho en propiedad*

Johann W. Goethe

*Este trabajo de tesis doctoral se realizó en el Centro de Química
Inorgánica CEQUINOR (CONICET-UNLP), Departamento de Química,
Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,
bajo la dirección del Profesor Dr. Dr. Carlos O. Della Védova*

*La gota de agua horada la roca no por su fuerza
sino por su constancia*

Ovidio

*Agradece a la llama su luz, pero no olvides el pie del candil que,
constante y paciente,
la sostiene en la sombra*

Rabindranath Tagore

Agradecimientos

Agradezco en primer lugar a Dios por llenarme de paciencia, fuerza, perseverancia y no dejarme desfallecer en los momentos más difíciles. Por poner en mi camino a las personas indicadas para el asesoramiento científico, así como también aquellas que me brindaron el apoyo afectivo, moral, y psicológico que necesité durante todo este tiempo.

Agradezco al Profesor Dr. Carlos O. Della Védova, por haberme dado la oportunidad de realizar éste trabajo bajo su tutoría y por su dedicación para que el mismo se llevara a cabo con éxito. Debo agradecerle también su estímulo constante por perpetuar la labor investigativa.

De manera muy especial agradezco al Dr. Mauricio Erben, por ser el autor intelectual y la fuerza motriz de este proyecto, por su ayuda invaluable como codirector de esta tesis, por compartir conmigo sus conocimientos, por sus críticas constructivas y el asesoramiento científico recibido durante todos estos años. Sus grandes ideas y su amplia experiencia ayudaron en la resolución de los problemas que se presentaron, canalizando el desarrollo del trabajo y orientándolo a una culminación exitosa.

Al Profesor Dr. Enrique Baran, quien como director del centro en los primeros años de la realización de este proyecto, posibilitó el inicio del desarrollo de esta tesis doctoral en el Centro de Química Inorgánica, CEQUINOR.

Al DAAD (Deutscher Akademischer Austausch Dienst) por otorgarme la Beca doctoral por medio del Programa Regional de Química en la República Argentina, dirigido por el Dr. Della Védova, para realizar estos estudios en la Universidad Nacional de La Plata y por permitirme la realización de 6 meses de investigación en Alemania. Agradezco especialmente al Sr. Wolfgang Gairing, y a la Sra. Elfriede Firzlaff, por su labor de apoyo y ayuda constante.

A las siguientes instituciones que apoyan económicamente al grupo de investigación. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Fundación Antorchas, Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

A la Profesora Dra. Eva-Marie Hey-Hawkins, de la facultad de química y mineralogía de la Universidad de Leipzig, República de Alemania, por aceptarme y posibilitarme la realización de la pasantía de investigación en su laboratorio, por su constante asistencia y ayuda, por su profesionalismo, carisma y respeto que siempre me brindó.

A mis amigas de siempre Vanessa Santiago y Morelis Vivas por incentivar-me en la postulación para la Beca y en la realización de este trabajo en Argentina, por su cariño y amistad incondicional, por no perder el contacto durante estos años y siempre brindarme apoyo y desearme la mejor de las suertes. Por que se que ustedes se alegran de corazón por mis triunfos.

Al Profesor Dr. Oscar Piro por su ayuda y la medición de las estructuras cristalinas y por su amabilidad y siempre pronta respuesta.

Al Profesor Dr. Mao fa y su equipo de trabajo de la Universidad de Beijing, República de China, por la medición de los espectros fotoelectrónicos.

Al Profesor Dr. Roland Boese y su equipo de trabajo de la Universidad de Essen, República de Alemania, especialmente al Ingeniero Dieter Blazer por la medición de la estructura cristalina a bajas temperaturas empleando el procedimiento de cristalización *in situ*.

Al Ingeniero Daniel Turne, por su amistad y ayuda profesional.

Al Dr. Jorge Jíos, Dra. Sonia Ulic, Dra. Rosana Romano, por sus consejos y el apoyo brindado en estos años de trabajo.

Al personal del CEQUINOR, especialmente a las señoras Maria Cristina Castelli y Adriana Beatriz Marano. Así mismo a la Sra. Mabel Alderete por su cariño y amistad durante estos años. Del mismo modo agradezco al señor Néstor Sbariggi y especialmente al señor Jorge Poche por su ayuda en las mediciones de Raman.

A mis compañeros y amigos de la UNLP Lorena Picone, Mariana Geronés, Arlés Gómez, Isabel Henao y Nadia Villar, por aconsejarme y darme valor y por todos los momentos compartidos dentro y fuera del laboratorio. A Mirari muchas gracias por convertirme en la hermana que la vida no me dio, por abrirme las puertas de tu casa y ayudarme desde el primer momento de mi llegada, por tus consejos y por tu apoyo constante. A Luis Ramos, por ser más que un amigo, *el mejor amigo*, por compartir tu familia conmigo, por tu optimismo constante y tu solidaridad, por ser desde tu llegada mi amuleto de la buena suerte y haberme ayudado a dar el primer paso en este proyecto, nunca olvidare que a ti te debo el éxito del catalizador, con el que se desencadenó todo este trabajo, pero sobre todo muchas gracias por el afecto y apoyo incondicional que siempre me has dado. A Yeny Tobón y Sonia Torrico por su cariño y ayuda, por todos los momentos compartidos y por haberme hecho sentir como en familia al vivir con ustedes. Así mismo quiero agradecerle por su ayuda y su amistad a Norma Buceta, Lucas Rodriguez Pirani, Melina Cozzarín, Marlene Cuaquira, Paul Vargas, Gustavo Martinez, con quienes he compartido diversos momentos y circunstancias en mi trabajo.

Agradezco al grupo de trabajo de la profesora Hey-Hawkins por su hospitalidad y su asistencia, especialmente a la Sra. Lisbeth Mendoza y al Sr. Souvik Pandey por su amistad, su ayuda personal y académica, por su esfuerzo y apoyo constante para que mi trabajo en Leipzig diera buenos frutos, además de por los buenos momentos compartidos dentro y fuera del laboratorio. Al Dr. Sven Stadlbauer, por sus valiosos consejos en las síntesis realizadas. Al Sr. Mike Hildebrand y al Sr. René Frank por su ayuda académica, al Dr. Peter Lönnecke, Sra. Annelies Scholz y Sra. Regina Zäbe por las mediciones de estructura cristalina, espectros IR y espectros RMN respectivamente.

A Moharram, por ser tan especial conmigo, por todos los momentos que compartimos en Leipzig, por tus enseñanzas, por tu apoyo incondicional y todo el cariño que me brindaste.

A mis amigos en Argentina, Mónica Canales, Antonio Eseiza (Negrim), Claudia Quintero, Daniela De Virgiliis y Cristina por todo el apoyo recibido, su cariño, y los buenos ratos compartidos.

A Loguard por estar ahí cuando te necesité, porque pese a la distancia siempre me hiciste sentir que contaba contigo, gracias flaco.

A mi familia rusa por todo su cariño Я очень люблю вас.

Finalmente y de manera muy especial agradezco a mis padres, las personas más importantes en mi vida, a quienes amo profundamente. Son ustedes los pilares fundamentales para seguir adelante, gracias por toda la confianza y el apoyo incondicional que siempre me han brindado, por motivarme permanente a emprender nuevos retos y no sucumbir antes las adversidades. Perdón por todos estos años de ausencia, espero algún día recompensarlos. Gracias por todos los sacrificios y el amor que me han dado. Por ello esta tesis va dedicada ustedes.

Gracias a aquellos que no menciono pero que han contribuido en uno u otro modo a la realización de este trabajo, bien sea con un apoyo científico o personal.

Tabla de Contenido

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1 Técnicas experimentales	15
1.1. <i>Introducción</i>	15
1.2. <i>Preparación de las muestras</i>	16
1.2.1. <i>Síntesis del [(PhCH₂Net₃)₂MoS₄]</i>	16
1.2.2. <i>Síntesis de la β-propiotiolactona</i>	17
1.3. <i>Técnicas de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas</i>	19
1.3.1. <i>Fotoquímica de matrices</i>	19
1.4. <i>Espectrosopía FTIR</i>	20
1.5. <i>Espectrosopía Raman</i>	21
1.6. <i>Cromatografía gaseosa acoplada a espectometría de masas GC-MS</i>	22
1.7. <i>Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear</i>	22
1.8. <i>Difracción de rayos X</i>	23
1.9. <i>Química computacional</i>	25
1.10. <i>Espectroscopía fotoelectrónica (PES)</i>	29
1.11. <i>Análisis térmico</i>	29
REFERENCIAS	30
CAPÍTULO 2 β-Propiotiolactona	33
2.1. <i>Introducción</i>	33
2.2. <i>Estructura cristalina</i>	34
2.3. <i>Energía de tensión</i>	40
2.4. <i>Espectro fotoelectrónico HeI</i>	44
2.5. <i>Análisis vibracional</i>	48

2.5.1. Fotoquímica inducida por UV-Visible a baja temperatura en matrices inertes	51
2.6. Resumen	59
REFERENCIAS	59
CAPÍTULO 3 γ-Butirolactona	65
3.1. Introducción	65
3.2. Preparación de la muestra	66
3.3. Estructura molecular	66
3.4. Energía de tensión	70
3.5. Espectro fotoelectrónico HeI	74
3.6. Análisis vibracional	78
3.6.1. Fotoquímica inducida por UV-Visible a baja temperatura en matrices inertes	84
3.7. Resumen	91
REFERENCIAS	91
CAPÍTULO 4 δ-Valerolactona	97
4.1. Introducción	97
4.2. Preparación de la muestras	98
4.3. Análisis espectroscópicos	98
4.3.1. Espectro de masas	98
4.3.2. Espectro RMN	100
4.3.3. Espectro vibracionales	102
4.3.4. Espectro fotoelectrónico HeI	103
4.4. Estructura cristalina	106
4.5. Energía de tensión	112
4.6. Resumen	115
REFERENCIAS	115
CAPÍTULO 5 ϵ-Caprotiolactona	117
5.1. Introducción	117
5.2. Preparación de la muestra	118
5.3. Análisis espectroscópicos	118
5.3.1. Espectro de masas	118

5.3.2. Espectros vibracionales	120
5.3.3. Espectro fotoelectrónico HeI	121
5.4. Energía de tensión	125
5.5. Resumen	127
REFERENCIAS	128
CAPÍTULO 6 Dímeros de tiolactonas	129
6.1. Introducción	129
6.2. Sección A (Dímero de la ϵ -caprotiolactona)	130
6.2.1. Preparación de la muestra	130
6.2.2. Análisis espectroscópicos	130
6.2.2.1. Espectro de masas	130
6.2.2.2. Espectros RMN	132
6.2.2.3. Espectros vibracionales	134
6.2.3. Estructura cristalina	136
6.3. Sección B (Dímero de la ω -heptadecatiolactona)	139
6.3.1. Preparación de la muestra	140
6.3.2. Estructura cristalina	143
6.3.3. Análisis espectroscópicos	146
6.3.3.1. Espectro de masas	146
6.3.3.2. Espectros vibracionales	147
6.3.3.3. Espectros RMN	149
6.3.3.4. Análisis térmico	151
6.4. Resumen	152
REFERENCIAS	153
CAPÍTULO 7 ω-Hexadecationolactona	155
7.1. Introducción	155
7.2. Preparación de la muestra	156
7.3. Análisis espectroscópico	156
7.3.1. Espectro de masas	156
7.3.2. Espectros RMN	158

7.3.3. Espectros vibracionales	160
7.3.4. Espectro fotoelectrónico HeI	162
7.4. Resumen	240
REFERENCIAS	165
CAPÍTULO 8 Conclusiones y perspectivas	167
8.1. Introducción	167
8.2. Síntesis Química	168
8.3. Energía de tensión y espectros vibracionales	171
8.4. Energías de ionización	178
8.5. Fotoquímica inducida por UV-Visible a baja temperatura en matrices inertes	180
8.6. Estructura cristalina	180
8.7. Perspectivas	182
REFERENCIAS	185
CAPÍTULO 9 Apéndices	187
9.1. Apéndice I	187
9.1.1. β -propiotiolactona	187
9.1.2. δ -valerotiolactona	191
9.1.3. ϵ -caprotiolactona dímera	195
9.1.4. ω -heptadecatiolactona dímera	205
9.2. Apéndice II (Parámetros de medición GC-MS de los diferentes compuestos)	211
PUBLICACIONES DERIVADAS DE ESTE TRABAJO	215

Introducción

En la actualidad existe un conjunto de modelos que permite predecir con cierto éxito estructuras moleculares de compuestos covalentes -geometrías, longitudes y ángulos de enlace, etc.^{1,2} Sin embargo, mediante la aplicación de modelos sencillos, no puede conocerse la conformación u orientación relativa que adoptarán dos fragmentos alrededor de un enlace simple. Esto es, aunque seamos capaces de pronosticar ángulos, distancias de enlaces y disposiciones geométricas puntuales alrededor del átomo central de una dada molécula, la estructura tridimensional de la misma, y por tanto las propiedades tales como la simetría molecular, el momento dipolar y la reactividad química, no pueden predecirse con certeza mediante la aplicación de modelos sencillos. Las fuerzas que controlan estas rotaciones internas alrededor de enlaces simples se cuentan entre los factores más importantes que determinan la forma y dinámica del plegamiento de moléculas complejas tales como las proteínas. Aunque pueda determinarse la secuencia de un esqueleto de átomos unidos en una cadena polimérica, es difícil determinar de qué manera los diferentes plegamientos y torsiones alrededor de cada enlace del esqueleto afectarán a la forma global de la macromolécula.

Para el caso de compuestos acíclicos sulfenilcarbonílicos, también llamados tioésteres, con fórmula general XC(O)SY , existe evidencia experimental abundante acerca de la adopción de una estructura con una simetría local plana alrededor del enlace C-S, favorecida por la deslocalización electrónica de resonancia entre el enlace carbonílico y el par libre electrónico de simetría π

formalmente localizado sobre el átomo de azufre ($lp\pi_S$). Este efecto, es conocido como interacción de resonancia, conjugación o efecto mesomérico, afecta también la estructura molecular, tal como ha sido propuesto en estudios recientes llevados a cabo para el caso de las especies $CF_3C(O)OSC(O)CF_3$,³ $CH_3OC(O)SCH_3$ ⁴ y $CH_3C(O)SCH_3$.⁵ Asimismo, tomando en consideración especies acíclicas $XC(O)SY$, se tiene que una estructura con simetría local plana del grupo $-C(O)SY$ da origen a la posibilidad de dos conformaciones distintas, caracterizadas por ángulos diedros $\phi(C(O)-SY) = 0^\circ$ (conformación *syn*) y $\phi(C(O)-SY) = 180^\circ$ (conformación *anti*), representadas cada una en la Figura A.1.

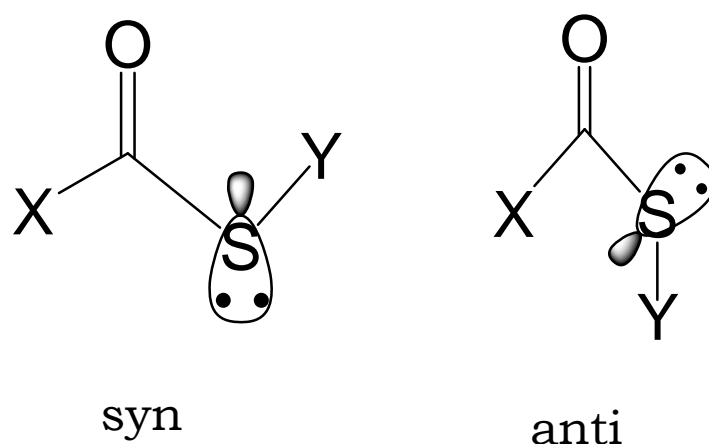


Figura A.1. Representación esquemática de las formas *syn* y *anti* para las especies $XC(O)SY$.

Existe una extensa comprobación experimental de la preferencia por la primera de estas conformaciones, favoritismo que estaría relacionado con otro efecto estereoelectrónico, v. g. el efecto anomérico, a través de interacciones entre pares libres electrónicos del átomo de azufre ($lp\sigma_S$) y los orbitales antienlazantes $\sigma^*_{C=O}$ y σ^*_{C-X} , para las conformaciones *syn* y *anti*, respectivamente.

Las propiedades estructurales y conformacionales de moléculas de la familia de las tiolactonas, compuestos cíclicos que contienen un grupo carbonilo y un átomo de azufre forma parte del anillo, han sido escasamente estudiadas.

La formación de un anillo molecular influye de manera drástica en la conformación molecular. Por ejemplo, la especie γ -tiobutirolactona, con un anillo de cinco miembros, adopta una conformación anti, de tal forma que el enlace carbonílico forma un ángulo diedro de aproximadamente 180° con el enlace S-C, debido a la propia formación del anillo molecular. De manera que para el caso de compuestos cíclicos, la tensión del anillo se suma a los factores que afectan la preferencia conformacional alrededor del enlace S-C.

Las tiolactonas son moléculas muy interesantes en términos biológicos, el ejemplo más significativo es la molécula de 5 miembros en el ciclo homocisteína tiolactona (DL-2-amino-4-ácido mercaptobutírico 1,4-tiolactona).⁶⁻⁸

Además, es bien conocido que los compuesto que contienen azufre juegan un papel muy importante en la química de los sabores.⁹ Las características sensoriales de la γ y la δ -alquil tiolactonas sustituidas han sido evaluadas,¹⁰ el umbral del olor depende del tamaño de anillo y de la longitud de la cadena.

Las tiolactonas simples o alquil sustituidas han sido objeto de un vasto y creciente número de estudios. Análisis estructurales¹¹⁻¹⁴ y vibracionales,¹⁵ así como también aspectos cinéticos¹⁶ y propiedades de RMN¹⁷ han sido estudiados por métodos experimentales y teóricos.

El presente trabajo de tesis esta centrado en el estudio de las propiedades estructurales, conformacionales y electrónicas de

aquellas tiolactonas en las que el átomo de azufre se une directamente al carbono carbonílico, dando lugar a un grupo $-C(O)S-$ endocíclico –que forma parte de un anillo–, en íntima y evidente similitud con los ejemplos arriba mencionados, como las representadas en la Figura A.2.

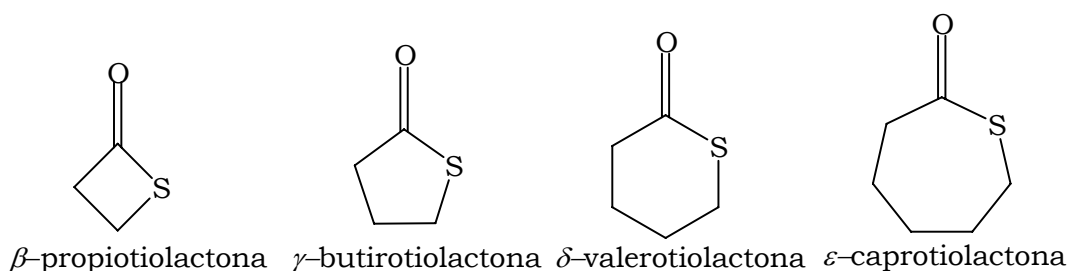


Figura A.2. Representación de las tiolactonas estudiadas con su respectiva nomenclatura.

La hipótesis de trabajo es que a medida que la tensión del anillo disminuye, por ejemplo mediante el aumento en el número de átomos de carbono que conforman el anillo, o por el efecto de sustituyentes, la conformación de mínima energía será cada vez mas cercana a la forma synperiplanar, esto es, el ángulo diedro $\phi(O=C-SC_{anillo})$ adoptará valores cada vez más cercanos a cero.

Antecedentes

- *Estructura*

En anillos moleculares de cinco miembros, la competencia entre las fuerzas de tensión de los ángulos de valencia y las fuerzas alrededor de los enlaces del anillo determinan cuál conformación será adoptada por la molécula. La tensión del anillo tiende a hacerlo plano, mientras que las fuerzas de torsión tienden a

plegarlo o doblarlo. Estudios de espectroscopia de microondas de moléculas con anillos de cinco miembros saturados muestran que las especies tienen un arreglo no-plano alrededor del átomo pesado. En estas moléculas los protones de los metilenos adyacentes tienden a alcanzar una configuración plegada deformándose el esqueleto del anillo para minimizar las fuerzas de repulsión entre estos grupos. Alonso y colaboradores^{12,13,18} reportaron el espectro de microondas de la γ -butirotiolactona en el estado basal y en varios estados excitados de los modos de torsión y flexión del anillo para determinar la configuración más estable y establecer la naturaleza y las frecuencias más bajas correspondientes a los modos fuera del plano del anillo. Del valor de la componente del momento dipolar y de las consideraciones del momento de inercia demostraron que el esqueleto del anillo no es plano. Una magnitud que da cuenta de la importancia de la tensión en un anillo es la altura de la barrera de energía potencial calculada para su forma plana. Las fuerzas torsionales son más significativas en la γ -butirotiolactona y la barrera a la planaridad ($1380 \pm 350 \text{ cm}^{-1}$) es mayor que en la γ -butirolactona (670 cm^{-1}).¹⁸ Esto parece indicar que la sustitución progresiva de un grupo CH_2 endocíclico por los átomos de O o de S reduce la tensión torsional y es así un factor que favorece a disminuir la barrera de inversión. Comparando la γ -butirotiolactona con moléculas relacionadas se observa que la misma posee una barrera suficientemente alta y el anillo no es perceptiblemente diferente en rigidez cuando se le compara con los anillos de ciclopentanona y metilenciclopentano.¹³

- *Energías de tensión del anillo*

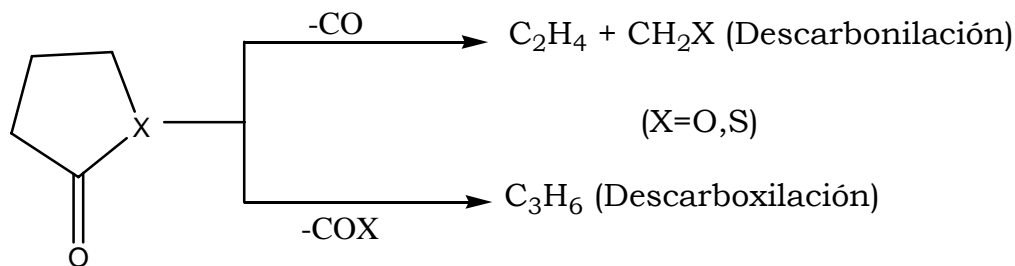
El incremento sistemático en la tensión molecular originado por la reducción del tamaño del anillo en moléculas cíclicas, es uno de los conceptos estructurales más antiguo de la química orgánica.¹⁹

Los niveles de tensión del anillo usualmente varían de forma paralela con la reactividad. Generalmente en una serie dada, los miembros de menor tamaño con altas tensiones son compuestos inestables, o intermediarios de reacción,²⁰ mientras que los homólogos de mayor tamaño son compuestos estables, que pueden aislarse.

- *Fotoquímica, pirólisis y espectroscopía fotoelectrónica (PES)*

La fotoquímica de compuestos heterocíclicos con anillo de tamaño pequeño ha sido estudiada por varios autores.^{21,22} Muy recientemente, la fotoquímica inducida por radiación UV de la 2(5H)-furanona y 2(5H)-tiofenona a bajas temperaturas en matrices inertes de argón, ha sido investigada y los productos fueron identificados por espectroscopía de FTIR.^{23,24}

La descomposición térmica unimolecular de la γ -butirolactona y de la γ -butirotiolactona ha sido estudiada en un sistema de flujo usando espectroscopía fotoelectrónica HeI y cálculos químicos cuánticos.^{25,26} Existen dos procesos que dominan la fotoevolución de este tipo de compuestos: la descarbonilación y la descarboxilación (Esquema 1). Para los compuestos heterocíclicos que contienen azufre, el proceso de descarbonilación, es el canal de descomposición más importante.



Esquema 1

Curiosamente, la tendencia opuesta es encontrada para los compuestos análogos donde el azufre se reemplaza por oxígeno y en la pirólisis de la γ -butirolactona en fase gaseosa se observa principalmente la vía de descarboxilación. Además, estudios teóricos para la γ -butirotiolactona muestran que el perfil de reacción calculado para la descarbonilación es favorecido sobre la descarboxilación por 6,16 kcal/mol según el método UMP4/6-31G(d,p)/UHF/6-31G(d,p). Fue sugerido²⁷ que una baja interacción conjugativa entre el grupo carbonilo y el átomo de azufre vecino está presente en la γ -butirotiolactona. Esta falta de resonancia electrónica podría favorecer el proceso de descarbonilación.

Por otro lado, los productos formados en la pirólisis de lactonas dependen fuertemente del tamaño del anillo. La descomposición térmica ($T \approx 520^\circ\text{C}$) de lactonas con anillos de tamaño mayor a los seis átomos promueven reacciones de eliminación que resultan en ácidos insaturados.²⁸ En contraste, las β -lactonas de 4²⁹⁻³² y 5³³ miembros descomponen vía concertada a bajas temperaturas ($T = 140\text{-}160^\circ\text{C}$) en dióxido de carbono y el correspondiente alqueno.³⁴

Estas observaciones sugieren que varios factores influyen en la estabilidad de los compuestos heterocíclicos. Es más,

diferencias entre oxo y tio-lactonas son esperadas ya que las propiedades electrónicas del grupo —C(O)X— ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) deberían jugar un papel clave en los canales de descomposición.

Estas propiedades han sido estudiadas en compuestos cíclicos tales como la γ -tionobutirolactona, la 3-metil- γ -tionobutirolactona, 5-metil- γ -tionobutirolactona, la γ -butirolactona, 3-metil- γ -butirolactona,³⁵ entre otros, a través de espectroscopía fotoelectrónica, con la cual ha sido obtenido el espectro de He II y HeI de esos compuestos, observándose como característica común en los espectros de todos ellos, dos bandas distintas en el rango de potencial de ionización entre 8-11 eV, con la primera banda de ionización exhibiendo una clara progresión vibracional atribuida a las frecuencias de vibración del estiramiento iónico C=S para las tionolactonas y C=O para las tiolactonas con frecuencias de 1560-1590 cm^{-1} y 1370-1420 cm^{-1} , respectivamente.³⁵ Las intensidades relativas de las bandas de los espectros He I/He II proveen evidencia clara para la asignación de las primeras bandas, las cuales también son asignadas en base a la forma de banda y a cálculos SCF de orbitales moleculares.³⁶

- *Cálculos teóricos*

Está ampliamente demostrada la capacidad de los cálculos químico cuánticos actuales para el estudio del comportamiento conformacional, estructural y vibracional de moléculas en el estado electrónico fundamental. Asimismo, ofrece la posibilidad de aplicar modelos explicativos a los efectos encontrados. Entre éstos, el análisis de Orbitales Naturales de enlace, NBO por sus siglas en inglés, ha demostrado gran versatilidad para interpretar propiedades de enlace y conformacionales. Recientemente su

aplicación se ha extendido con éxito al estudio de moléculas complejas de la familia de los heterociclos.³⁷

Varias propiedades fisicoquímicas pueden estimarse utilizando esta metodología. En particular, las reacciones hipotéticas del tipo isodésmicas, homodesmóticas e hiperhomodesmóticas, proveen una manera simple para estimar energías de tensión de anillos moleculares. Esta posibilidad se basa en la capacidad de los métodos químicos cuánticos actuales para predecir correctamente las estructuras y energías moleculares. Las reacciones isodésmicas son esquemas en los cuales el número de cada tipo de enlace se mantiene en cada lado de la reacción química. Las reacciones hipotéticas llamadas homodesmóticas pueden considerarse como un subconjunto de las anteriores, definidas como aquellas donde el número de átomos de carbono en cada uno de los estados de hibridación es igual en productos y reactivos. Asimismo, el número de átomos de hidrógeno unido a cada átomo de carbono debe mantenerse sin cambios a ambos lados de la ecuación. Las reacciones hiperhomodesmóticas son un subconjunto de las anteriores donde además los entornos de unión alrededor de los átomos contiguos también se conservan. Estos tres modelos pueden ser agrupados dentro del modelo llamado s-homodesmótico.³⁸ Esta aproximación es general y ha sido ampliamente aplicada, pudiéndose encontrar muchas variaciones del esquema mencionado. Algunos ejemplos recientes pueden encontrarse en las referencias.^{39,40}

Objetivos

En base a todo lo antes mencionado el presente trabajo de tesis admite tres objetivos generales. El primero es expandir el campo del conocimiento de la química hacia la síntesis de

tiolactonas. El segundo objetivo general es conocer las propiedades estructurales y conformacionales de moléculas covalentes que forman anillos y el tercero es comprender los efectos que subyacen al comportamiento estructural y conformacional de moléculas de interés biológico, especialmente en las que intervienen el grupo cíclico tiolactona.

Para alcanzar estos objetivos se eligieron un conjunto de moléculas pertenecientes a la familia de las tiolactonas y tionolactonas, además de distintas técnicas de estudio para el análisis estructural y electrónico, tales como FTIR, FTRaman, RMN, espectroscopía fotoelectrónica y para algunas de las moléculas estudiadas fue posible también llevar a cabo estudios de difracción de rayos x y fotoquímica de matrices. Además mediante el uso de cálculos químicos cuánticos se determinaron los parámetros geométricos de las moléculas seleccionadas, la energía de tensión y las energías de ionización vertical entre otros.

REFERENCIAS

- (1) Huheey, J. E. *Inorganic Chemistry. Principles of structure and reactivity*, Third Edition ed.; Harper & Row: New York, 1983.
- (2) Gillespie, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5978.
- (3) Ulic, S. E.; Della Védova, C. O.; Hermann, A.; Mack, H. G.; Oberhammer, H. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5699.
- (4) Erben, M. F.; Boese, R.; Della Védova, C. O.; Oberhammer, H.; Willner, H. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 616.

- (5) Della Védova, C. O.; Romano, R. M.; Oberhammer, H. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5395.
- (6) Jakubowski, H. *FASEB J.* **1999**, 13, 2277.
- (7) Jakubowski, H. *J. Nutr.* **2000**, 130, 377.
- (8) Jakubowski, H. *Journal of Biological Chemistry* **1997**, 272, 1935.
- (9) Rowe, D. j. *Perfum. Flavor.* **1998**, 23, 9.
- (10) Roling, I.; Schmarr, H.-G.; Eisenreich, W.; Engel, K.-H. *J. Agric. Food Chem.* **1998**, 46, 668.
- (11) Alonso, J.; Lopez, J. *Z. Naturforsch.* **1982**, 37A, 129.
- (12) Alonso, J. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 12, 577.
- (13) Alonso, J. L.; Lopez, J. C.; Mata, F. *Z. Naturforsch.* **1981**, 37A, 129.
- (14) Deerfield II, D. W.; Pedersen, L. G. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, 358, 99.
- (15) {Kuz'yants.
- (16) Huang, H. H.; Fan, K. N.; Huang, W.; Li, Z. H.; Mok, C. Y.; Wang, W. N.; Chin, W. S. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 265, 508.
- (17) Kim, N. J.; Kang, H.; Jeong, G.; Kim, Y. S.; Lee, K. T.; Kim, S. K. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 6552.

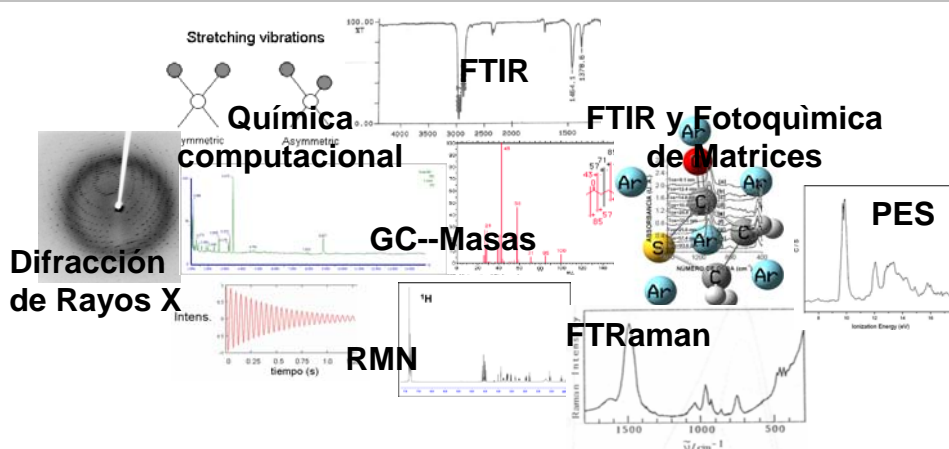
-
-
- (18) Harder, H.; Lesarri, A. G.; Alonso, J. L.; Dreizler, H. *Z.Naturforsch.* **1992**, 47A, 588.
- (19) Huisgen, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 297.
- (20) Shaffer, C. J.; Esselman, B. J.; McMahon, R. J.; Stanton, J. F.; Woods, R. C. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 1815.
- (21) Padwa, A.; Dehm, D.; Oine, T.; Lee, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1837.
- (22) Elke, A.; Paul, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 364.
- (23) Breda, S.; Reva, I.; Fausto, R. *J. Mol. Struct.* **2008**, 887, 75.
- (24) Breda, S.; Reva, I.; Fausto, R. *Vib. Spectrosc.* **2009**, 50, 57.
- (25) Rai-Chaudhuri, A.; Chin, W. S.; Mok, C. Y.; Huang, H.-H. *J. Chem. Research (S)* **1994**, 378.
- (26) Rai-Chaudhuri, A.; Chin, W. S.; Kaur, D.; Mok, C. V.; Huang, H. H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1249.
- (27) Chin, W. S.; Xu, Z. P.; Mok, C. Y.; Huang, H. H.; Mutoh, H.; Masuda, S. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **1998**, 88-91, 97.
- (28) Bailey, W. J.; Bird, C. N. *The Journal of Organic Chemistry* **1977**, 42, 3895.

- (29) Noyce, D. S.; Banitt, E. H. *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 4043.
- (30) Adam, W.; Baeza, J.; Liu, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2000.
- (31) Griffiths, J. E.; Sturman, D. F. *Spectrochim. Acta A* **1969**, 25, 1355.
- (32) Holbrook, K. A.; Scott, R. A. *Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1975**, 71, 1849.
- (33) Safont, V. S.; Andrés, J.; Domingo, L. R. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 288, 261.
- (34) Frey, H. M.; Pidgeon, I. M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1985**, 81, 1087
- (35) Pan, J. F.; Huang, W.; Chin, W. S.; Huang, H. H.; Mok, C. Y. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, 88-91, 91.
- (36) Chin, W. S.; Xu, Z. P.; Mok, C. Y.; Huang, H. H.; Mutoh, H.; Masuda, S. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, 88-91, 97.
- (37) Migda, W.; Rys, B. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5498.
- (38) Zhao, M.; Gimarc, B. M. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4023.
- (39) Bach, R. D.; Dmitrenko, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4444.

- (40) Sivaramakrishnan, R.; Tranter, R. S.; Brezinsky, K. J. *Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1621.

CAPÍTULO 1

Técnicas experimentales



1.1 Introducción

Los equipos utilizados en la realización del trabajo experimental descritos en esta tesis en su mayoría pertenecen al Centro de Química Inorgánica, CEQUINOR, en la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de la Plata. Los experimentos descritos en el capítulo 5 fueron realizados utilizando el equipamiento existente en la Facultad de Química y Mineralogía de la Universidad de Leipzig en una investigación llevada a cabo entre octubre 2008 y marzo de 2009, bajo la supervisión de la Profesora Doctora Eva Marie Hey-Hawkins.

1.2. Preparación de las muestras

Las tiolactonas estudiadas en este trabajo de tesis fueron preparadas usando tetratiomolibdato de benciltrietilamonio $[(\text{PhCH}_2\text{Net}_3)_2\text{MoS}_4]$ como reactivo de transferencia de azufre junto con el cloruro de bromoalquilo correspondiente para cada molécula, $[\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{Cl}]$, $n=2, 4, 5, 15$, como fue previamente reportado por Bhar y colaboradores.¹ Primero se preparó el tetratiomolibdato de benciltrietilamonio siguiendo el procedimiento descrito en la literatura² y detallado a continuación.

1.2.1 Síntesis del $[(\text{PhCH}_2\text{Net}_3)_2\text{MoS}_4]$

Para la preparación del tetratiomolibdato de benciltrietilamonio se disolvió 1 g de tetratiomolibdato de amonio (adquirido comercialmente) en 1,5 ml agua. A esta solución se le añadió gota a gota con agitación constante una solución preparada previamente disolviendo 1,8 g de cloruro de benciltrietilamonio en 4 ml de agua. Al cabo de 2 horas de reacción se obtuvo un sólido de color rojo intenso, el cual fue filtrado al vacío y lavado con 2,30 ml de alcohol isopropílico y 2,30 ml de éter etílico. Posteriormente fue guardado en un desecador y secado con alto vacío. Esta síntesis requirió de varios ensayos para optimizar el proceso de reacción y rendimiento, ya que el producto obtenido es el reactivo básico para el paso siguiente en la producción de las tiolactonas, mediante esta metodología.

Una vez obtenido este reactivo se procedió con el segundo paso en la síntesis de las tiolactonas, para el cual a manera de ejemplo se detalla el procedimiento realizado para la molécula más pequeña sintetizada (β -propiotiolactona).

1.2.2 Síntesis de la β -propiotiolactona

A una solución obtenida disolviendo 1,3 mmol de tetratimolibdato de benciltriethylamonio en 15 ml de cloroformo, se añadió con agitación constante, bajo atmósfera de Ar, a 0° C gota a gota y muy lentamente 1,04 mmol de cloruro de 3-bromopropionilo disuelto en 5 ml de cloroformo. Un esquema del equipo utilizado se muestra en la Figura 1.1 y la ecuación 1 describe la reacción general de dicho proceso

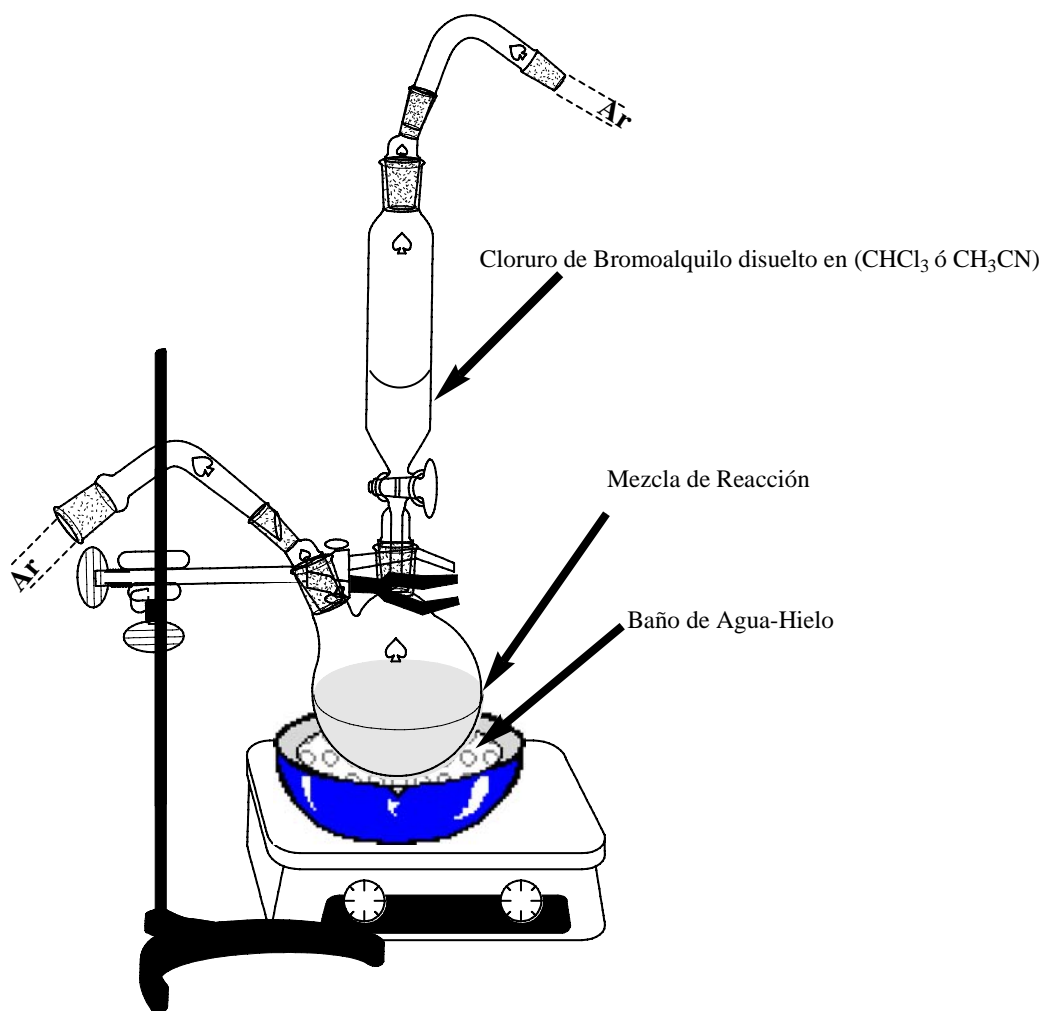
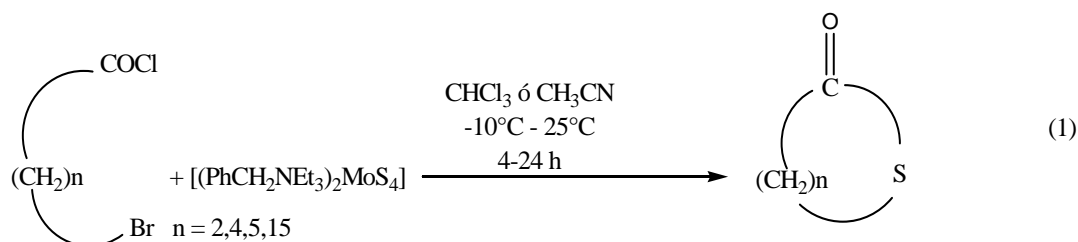


Figura 1.1. Esquema del equipo utilizado para la síntesis de las tiolactonas



Al cabo de 4 horas de reacción la mayor cantidad de solvente fue removido bajo presión reducida obteniéndose como residuo un sólido de color negro, el cual fue lavado repetidas veces con una mezcla de 5 ml de diclorometano y 25 ml de éter etílico para extraer la tiolactona sintetizada. El solvente del combinado de fracciones fue evaporado bajo presión reducida dando el producto crudo, un líquido aceitoso de color marrón. La muestra fue purificada por el método de condensación trampa a trampa en vacío. El porcentaje de rendimiento no fue determinado en ninguna de las síntesis, sin embargo la literatura reporta rendimientos no mayores al 50% para el mejor de los casos. Debido al bajo rendimiento obtenido, esta síntesis fue realizada varias veces para incrementar la cantidad de la muestra y así llevar a cabo los distintos análisis. La identidad y pureza de la sustancia tanto en fase líquida como en fase gaseosa se determinó por medio del espectro IR, por GC-MS comparando los resultados con los datos reportados en la bibliografía.^{1,3}

En este procedimiento general se varían las condiciones de temperatura, tiempo de reacción y solvente dependiendo de la molécula a sintetizar, y son detalladas en sus respectivos capítulos; además la literatura reporta que esta metodología es útil para la obtención de tiolactonas de tamaño de anillo pequeño y mediano y que falla en la obtención de tiolactonas macrocíclicas; sin embargo en este trabajo de tesis se obtuvo empleando este

procedimiento el dímero de la hexadecatiolactona, la cual es una de las estructuras analizada en el capítulo seis, sección B. Debido a que para esta molécula no habían condiciones de reacción reportadas, fue necesario la optimización del método realizando repetidos ensayos.

1.3. Técnica de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas

Los estudios en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas se realizaron con un sistema criogénico SHI-APD Cryogenics, modelo DE-202, equipado con un compresor de Helio HC-2D-1, una bomba rotatoria BOC Edwards, una bomba difusora Edwards y una trampa de nitrógeno líquido. La unidad está provista de una ventana interna de CsI, sobre la cual se deposita la matriz, dos ventanas externas de CsI para la medición de los espectros infrarrojos y una ventana de cuarzo externa que permite el paso de la radiación con luz UV visible. Además consta de dos entradas de muestra, y un controlador de temperatura LakeShore Cryotronics, Inc, modelo 331.

1.3.1 Fotoquímica de matrices

Se preparó mediante el uso de método manométricos estándares una mezcla gaseosa de la especie en estudio con Ar en una proporción aproximada de $x/\text{gas de matriz} = 1:740$ para la β -propiotiolactona, molécula descrita en el capítulo 2, y 1:500 para la molécula estudiada en el capítulo 3 (γ -butirotiolactona). El gas de Argón se hizo pasar previamente a través de una trampa enfriada a $\sim -100^\circ\text{C}$ con el fin de retener agua y algunas impurezas

volátiles. Luego la muestra se depositó sobre una ventana de CsI enfriada a 10K por medio de un criostato empleando la técnica de deposición por pulsos.^{4,5}

Con el fin de determinar la cantidad de depósitos suficientes para formar la matriz cuyo espectro se observara claramente y en el cual no se produjera saturación de ninguna de las absorciones, se tomaron espectros IR a medida que se realizaban las deposiciones de las mezclas. Luego de la deposición final, se tomó el espectro de la matriz sin irradiar (tiempo cero). Seguidamente se comenzó la irradiación con luz UV-visible de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) usando una lámpara de arco de Hg-Xe Spectra-Physics de 1000 W, modelo 69920, limitando la salida de la lámpara con un filtro de agua de 20 cm de longitud para absorber las radiaciones infrarrojas y así minimizar los efectos causados por calentamiento. Se tomaron espectros a diferentes tiempos de irradiación con el fin de registrar la disminución de la intensidad de las bandas existentes y el crecimiento de bandas preexistentes o de nuevas bandas.

1.4. Espectroscopía FTIR

Los espectros FTIR de matrices se midieron con un espectrofotómetro NICOLET Nexus equipado con detectores MCTB criogénico (para un rango de $4000-400$ cm^{-1}) o DTGS (para un rango de $600-100$ cm^{-1} respectivamente) y dos beamsplitters intercambiables, KBr y sustrato sólido usados para las dos regiones del espectro respectivamente. El espectro se obtiene a través de la transformada de Fourier como una función de los números de ondas. Los espectros se analizaron con el programa

OMNIC y las intensidades de las absorciones se determinaron por medición del área bajo la curva de los picos

Los espectros en fase líquida y sólida fueron obtenidos en los laboratorios del CEQUINOR y de Química Inorgánica de la Universidad de Leipzig, con equipos marca Bruker, modelos EQUINOX 55 y IFS 66v, respectivamente. Típicamente el rango de números de onda estudiados fue desde 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 1 cm^{-1} .

Para las medidas de los espectros en fase gaseosa se emplearon celdas para gases equipadas con ventanas de silicio con un camino óptico de 10 cm^{-1} . Los espectros en fase líquida se midieron a temperatura ambiente en forma de película sobre ventanas de KBr en la región típica de 4000 a 400 cm^{-1} . Los espectros en fase sólida se midieron a temperatura ambiente formando pastillas con KBr, para la región típica de medida. Los espectros se analizaron con el programa OPUS.

1.5. Espectroscopía Raman

Los espectros FT-Raman se midieron con un espectrofotómetro Bruker IFS 66 equipado con un accesorio Raman modelo FRA 106 a temperatura ambiente en la región de 3500 a 100 cm^{-1} con resolución de 2 y 4 cm^{-1} y 1000 barridos, utilizando un tubo capilar de 2 mm de diámetro interno para las muestras en fase líquida y un portamuestras para las muestras en fase sólida. Para la excitación de la muestra se usó un láser Nd-YAG con emisión de radiación de longitud de onda de 1064 nm con una potencia de 15 mW.

1.6. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas GC-MS

Para los estudios por cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas, GC-MS, se utilizó un equipo Shimadzu QP-2010 usando helio gaseoso como fase móvil, con una columna 19091J-433 HP-5 de 30 metros de longitud, 0,25 milímetros de diámetro interno y relleno de 0,25 micrómetros. Los detalles experimentales varían de acuerdo a la naturaleza de la muestra, por tanto, en el apéndice II se detalla la metodología correspondiente a los casos donde fue empleada.

1.7. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Las medidas de Resonancia Magnética Nuclear realizadas en La Plata se utilizaron dos equipos diferentes: un equipo Bruker AC 250 disponible en el Laboratorio de Servicios a la Industria y al Sistema Científico (LaSeISiC) que permite la medición de espectros de ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P y otro equipo Varian, Mercury Plus 200, disponible en laboratorio LADECOR, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP. Por otro lado en las experiencias realizadas en la Universidad de Leipzig (Leipzig, Alemania), se utilizó un espectrómetro Bruker AC 400 que permite la medición de espectros mono-dimensionales de ^1H , ^{13}C , ^{31}P y bidimensionales, que opera a valores de frecuencia de 400,13; 161,97 y 100,61 MHz respectivamente para cada uno de estos núcleos. Como estándar interno en todos los casos se empleó TMS ($\delta = 0$ ppm).

1.8. Difracción de rayos X

La determinación de la estructura cristalina de los compuestos presentados en el capítulo 2 y 4, fueron realizadas a bajas temperaturas en la Universidad de Essen, Alemania, por el Prof. Dr. Roland Boese, con un difractómetro de cuatro ciclos Nicolet R3m/V que opera con radiación proveniente de una fuente de molibdeno Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), el cual cuenta con un dispositivo para cristalización *in situ*, siguiendo un procedimiento de fusión zonal empleando radiación infrarroja focalizada.⁶ La muestra se coloca en un capilar de vidrio de 0,2-0,3 mm de diámetro que se encuentra cerrado en ambos extremos. Sucintamente el procedimiento consiste en disminuir la temperatura de la muestra mediante el paso de una corriente de gas enfriado. Se utiliza un microscopio acoplado y solidario al difractómetro con el cual se observa la aparición de microcristales (policristalinos) con la disminución de la temperatura de la corriente de gas. Se enfría la muestra aproximadamente a 15° C por debajo de su punto de fusión y se recurre a un procedimiento de fusión por zonas y subsiguiente recrystalización mediante la utilización de un láser de luz infrarroja que se focaliza sobre una zona muy pequeña de la muestra, permitiendo el crecimiento de un monocristal adecuado para la medida de difracción de rayos X. Las estructuras fueron resueltas por el método de Patterson y refinadas con el programa SHELXTL-Plus Versión SGI IRIS Indigo (Siemens, Alemania, 1991).⁷ Estas medidas fueron posibles gracias a la cooperación que nuestro grupo de trabajo mantiene con el Prof. Dr. Roland Boese de la Universidad de Essen (Essen, Alemania).

Los datos cristalográficos de la estructura obtenida en el capítulo 2, fueron depositados en el Cambridge Crystallographic

Data Centre (CCDC) y pueden ser requeridos gratuitamente dirigiéndose a este centro vía correo postal a la siguiente dirección: 12 Union Road, Cambridge, U.K. CB2 1EZ, o por correo electrónico a la siguiente dirección; deposit@ccdc.cam.ac.uk. Estos datos se encuentran bajo el número de referencia 719364.

La determinación de una de las estructuras cristalinas tratadas en el capítulo 6, sección A, correspondiente al dímero de la caprotiolactona, se determinó en el centro de química inorgánica de la Universidad de Leipzig, Alemania, con un difractómetro Oxford Xcalibur S CCD [$\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$] en modo de barridos ω y φ . Se realizaron correcciones de absorción semiempíricas con SCALE3 ABSPACK.⁸ La estructura se resolvió por métodos directos⁹ y el refinamiento de la estructura se realizó por métodos de cuadrados mínimos empleando matriz completa, mediante SHELXL.¹⁰ Todos los átomos diferentes a H se refinaron anisotrópicamente acompañando las variaciones en posición y de los parámetros de desplazamiento de los átomos a los que se encuentran ligados por enlaces covalentes.

La determinación de la estructura cristalina de la molécula analizada en la sección B del capítulo 6, que como ya fue previamente mencionado corresponde al dímero de la hexadecatiolactona, se realizó a bajas temperaturas en la Universidad Nacional de La Plata, Argentina, con un difractómetro Oxford Xcalibur Eos, Gemini CCD CuK α ($\lambda=1.54184 \text{ \AA}$) en modo de barridos ω con compensaciones θ y κ . Se realizaron correcciones de absorción semiempíricas con CrysAlisPro.¹¹ Los parámetros de la celda unidad fueron obtenidos por métodos de mínimos cuadrados con arreglos angulares para todas las difracciones obtenidas usando CrysAlisPro. Los datos fueron corregidos de forma empírica para la absorción empleando el método de múltiples

barridos implementado en CrysAlisPro. La estructura fue resuelta por métodos directos con SHELXS-97⁹ y el refinamiento de la estructura se realizó por métodos de cuadrados mínimos empleando matriz completa, con SHELXL-97¹². Los átomos de hidrógeno fueron posicionados esteroquímicamente y refinados con el modelo de montar. Para obtener un dibujo de la estructura se empleó el programa ORTEP¹³

Asimismo el Apéndice I, muestra en formatos de tablas las condiciones de medida particulares de cada sustancia y los métodos de refinamiento estructural utilizado.

1.9. Química computacional

La elección de un método de cálculo y un conjunto de funciones base define un modelo de cálculo. El modelo será más sofisticado cuanto mejor sea el método teórico y más completo sea el conjunto de funciones base empleado. La disponibilidad computacional y el tamaño del sistema en estudio constituyen factores fundamentales al momento de seleccionar un modelo de cálculo. Cabe destacar que desde un punto de vista puramente teórico, un modelo se perfecciona tanto por el aumento del método de cálculo como del conjunto de funciones base utilizado. Por tanto la mejor elección sería utilizar en todos los casos el modelo más sofisticado accesible con los recursos computacionales disponibles. Sin embargo, un aumento en la sofisticación del modelo no necesariamente conduce a una mejor descripción del sistema en estudio. Lejos de ser paradójico, esta situación se explica por el hecho que los modelos son aproximaciones teóricas que pueden conducir a diferentes tipos de cancelación de errores.¹⁴ Por tanto si se juzga un modelo teórico por la capacidad para

reproducir un conjunto de parámetros experimentales, la elección de un modelo de cálculo no es tan simple. Por ejemplo, si se quiere mejorar un modelo no basta con mejorar el método teórico o el conjunto de funciones bases de manera independiente, sino que se deben mejorar ambos de manera simultánea.

Por lo expuesto anteriormente, es habitual realizar el análisis teórico utilizando distintos modelos y comparar los resultados obtenidos con valores experimentales. Teniendo en cuenta los estudios teóricos llevados a cabo previamente en nuestro grupo de trabajo^{15,16} y los resultados reportados para el estudio de estructuras moleculares, equilibrios conformacionales y análisis vibracional de moléculas relacionadas, se eligieron un conjunto de modelos teóricos de acuerdo a cada molécula en estudio.

Así, las aproximaciones de cálculo comúnmente utilizadas fueron; el método proveniente de la teoría de los funcionales de la densidad B3LYP, la teoría de perturbaciones de segundo orden de Møller-Plesset (MP2) y el método conocido como G2MP2. La función mas extendida que se utilizó fue la denominada 6-311+G(2df,2pd) que corresponde a una base tipo triple zeta, con funciones difusas y de polarización en todos los átomos de la molécula en estudio (incluso hidrógeno).

Como modelo del esquema general de los cálculos realizados para las molécula estudiadas en este trabajo de tesis, se describe a continuación el procedimiento empleado para la β -propiotiolactona, ya que al ser la más pequeña estudiada experimentalmente, permitió analizar la bondad de los distintos métodos.

El esquema de cálculo típico consistió en:

- Se calcularon las frecuencias normales de vibración y las

correcciones termodinámicas necesarias para el cálculo de energía. Estos cálculos sirven para la confirmación del estatus de estado estacionario y mínimo de la superficie de energía potencial de la estructura en estudio, caracterizado porque los autovalores de la matriz Hessiana son todos positivos. Las optimizaciones completas de las geometrías fueron hechas aplicando métodos *ab initio* (MP2) y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) en combinación con un conjunto de funciones bases 6-311++G(d,p) y aug-cc-pVTZ. Las propiedades vibracionales calculadas corresponden en todos los casos a mínimos de energía potencial donde no se encontró ninguna frecuencia imaginaria.

- Se realizaron análisis de población de Orbitales Naturales de Enlace (NBO) para las conformaciones estables.
- Se calcularon las energías de ionización vertical (Ev) de acuerdo al método conocido como cálculo de las funciones de Green para los orbitales más externos, (Outer Valence Green's Function),^{17,18} con el conjunto de base 6-311++G(d,p), basado en la geometría optimizada con B3LYP/6-311++G(d,p).
- Se aplicó el análisis de la población de Mulliken para asignar las cargas tanto para la forma radical catiónica como para la molécula neutra.
- Se calculó la energía de tensión del compuesto estudiado aplicando la aproximación s-homodesmótica introducida por Zhao y Gimarc.¹⁹ Para obtener las energías de todos los sistemas acíclicos, un óptimo equilibrio de geometrías fue calculado para el estado basal de todos los sistemas

moleculares pertinentes usando los métodos B3LYP y MP2 con el conjunto de bases 6-311++G(d,p). Varias conformaciones fueron calculadas a fin de asegurar que la conformación de más baja energía era la obtenida para cada sistema molecular. Para cada conformación, las frecuencias vibracionales armónicas fueron también calculadas al mismo nivel de cálculo para asegurar que cada geometría optimizada correspondía a un verdadero mínimo local y obtener así la corrección de energía del punto cero (ZPE). En todos los casos, las energías electrónicas más la energía del punto cero fueron usadas para calcular las energías de tensión. Adicionalmente las energías electrónicas de los mínimos resultantes fueron calculadas usando cálculos de energía de un solo punto al nivel de MP2/6-311+G(2df,2pd).

- Finalmente, la energía de tensión fue obtenida con el método compuesto de alto nivel G2MP2.
- Para la molécula estudiada en el capítulo 3, se obtuvo la curva de energía potencial para la variación del ángulo diedro en estudio, optimizando el resto de los parámetros geométricos.
- Una vez encontradas las estructuras correspondientes a los mínimos de dicha curva, se realizó la optimización de la geometría molecular relajando la totalidad de los parámetros.
- Se calculó el estado de transición de primer orden o de ensilladura que une las conformaciones estables. Esta estructura se caracteriza por ser estado estacionario de la superficie de energía potencial, pero a diferencia de los mínimos posee un auto valor negativo en la matriz Hessiana.

Los resultados de cálculos químicos cuánticos mostrados en

la presente tesis doctoral fueron llevados a cabo utilizando el programa Gaussian 03 bajo distintas configuraciones.²⁰

Asimismo, los resultados provenientes del cálculo de frecuencias normales de vibración; especialmente la animación de sus vectores de desplazamiento, y la animación gráfica fueron visualizados utilizando la interface gráfica de Gauss View 2.0 para los programas Gaussian.

1.10. Espectroscopía fotoelectrónica (PES)

Los espectros fotoelectrónicos fueron obtenidos en un equipo de cámara doble UPS-II, diseñado específicamente para detectar especies transitorias, con una resolución alrededor de 30 meV,^{21,22} indicada por la banda fotoelectrónica del estándar $\text{Ar}^+(^2\text{P}_{3/2})$. Las energías de ionización vertical fueron calibradas por adición simultánea a la muestra de una pequeña cantidad de argón y yoduro de metilo.

Estas medidas se realizan en cooperación con el Dr Mao-Fa Ge del Instituto de Química de la Academia China de Ciencias de Beijing, China.

1.11. Análisis térmico

La termo-medición analítica de la molécula 6b se realizó en la universidad de Wuppertal en el grupo del Prof. Dr. H. Willner, con un calorímetro diferencial de barrido (DSC) y un TG NETZSCH STA 409. Las calibraciones de la temperatura y la sensibilidad en el rango de temperatura de 30-600° C se llevaron a cabo con el, naftaleno, ácido benzoico, KNO_3 , AgNO_3 , LiNO_3 , y CsCl , alrededor

de 25-40 mg de muestras sólidas fueron pesados y sellados en un crisol de aluminio para DSC colocados en recipientes de cerámica para mediciones de termogravimetría en el rango de temperatura de 30-600°C con una velocidad de calentamiento de 10° C min⁻¹ en una atmósfera de nitrógeno seco. Los datos fueron procesados con el Protens Netzsch 4.0.

REFERENCIAS

- (1) Bhar, D.; Chandrasekaran, S. *Tetrahedron* **1997**, 53, 11835.
- (2) Ramesha, A. R.; Chandrasekaran, S. *Synthetic Commun.: An Int. J. Rapid Commun. Synthetic Org. Chem.* **1992**, 22, 3277
- (3) {Kuz'yants.
- (4) Perutz, R. N.; Turner, J. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1973**, 69, 452.
- (5) Bach, S. B. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5618.
- (6) Boese, R.; Nussbaumer, M. In situ Crystallisation Techniques. In *Organic Crystal Chem.*; Jones, D. W., Ed.; Oxford University Press: Oxford, **1994**; Vol. 7; pp 20.
- (7) Siemens. SHELTX-Plus Version SGI IRIS Indigo, a Complex Software Package for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures Germany, 1991.
- (8) SCALE3; ABSPACK:.. *Empirical absorption correction, CrysAlis, Software package, Oxford Diffraction Ltd.* **2006**.

- (9) Sheldrick, G. M.; SHELXS-97. Program for Crystal Structure Resolution Univ. of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997., 1997.
- (10) SHELXS-97, G. M. S. *Program for the Refinement of Crystal Structures*. Univ. of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997., 1997.
- (11) CrysAlisPro; Oxford Diffraction Ltd. CrysAlis171 .NET; 1.171.33.48 ed., release 15-09-2009
- (12) Sheldrick., G. M.; SHELXL-97. Program for Crystal Structures Analysis Univ. of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- (13) C. K. Johnson; ORTEP-II. A , O. R. N. L. Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program. Report ORNL-5318 Tennessee, USA,, 1976.
- (14) Csonka, I. P.; Gábor, V.; Szepes, L.; Szabó, D.; Kapovits, I. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1998**, 455, 141.
- (15) Romano, R. M. Preparación, estudios estructurales y espectroscópicos en compuestos N-sulfinilimínicos (R-NSO), Universidad Nacional de La Plata, 1998.
- (16) Gobbato, K. I. Estudios estructurales y conformacionales de moléculas en fase gaseosa. Difracción de electrones y cálculos químico-cuánticos., Universidad Nacional de La Plata, 1997.
- (17) Cederbaum, L. S.; J., S.; Domcket, W.; von Niessen, W. *J. Phys. B* **1977**, 10, L549.

(18) Cederbaum, L. S.; Domcke, W. *Adv. Chem. Phys.* **1977**, 36, 205.

(19) Zhao, M.; Gimarc, B. M. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4023.

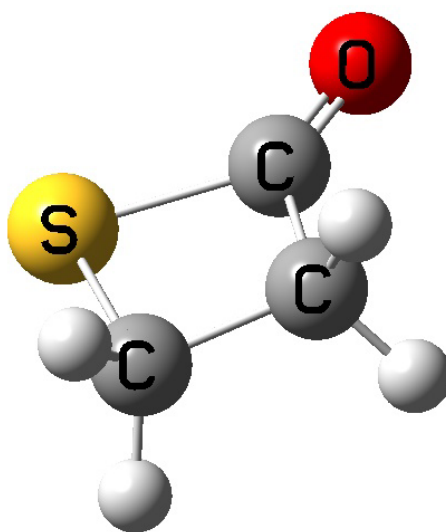
(20) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03; Revision B.04 ed.; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2003.

(21) Geronés, M.; Downs, A. J.; Erben, M. F.; Ge, M.; Romano, R. M.; Yao, L.; Della Védova, C. O. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 5947.

(22) Zeng; Liu; Sun; Ge; Zhang; Ai; Meng; Zheng; Wang. *Inorganic Chemistry* **2004**, 43, 4799.

CAPÍTULO 2

β -Propiotiolactona



2.1. Introducción

En base a los objetivos propuestos para este trabajo de tesis y teniendo en cuenta la hipótesis planteada para el mismo, se comenzó el estudio de esta familia de moléculas con la síntesis de la más pequeña estable de todas ellas hasta ahora sintetizada, la tictan-2-ona (β -propiotiolactona), e ir aumentando progresivamente el número de carbonos en el anillo y poder así analizar como este hecho afecta las propiedades estructurales y conformacionales de esta clase de moléculas.

Cabe destacar que en la literatura no hay reportes previos de estructuras moleculares de sustancias similares, y tampoco se encontraron datos sobre cálculos químicos, espectroscopía

fotoelectrónica, ni estudios llevados a cabo con la técnica de matrices, razón por la cual para investigar las propiedades estructurales y conformacionales de esta molécula se midió el patrón de difracción de rayos X a bajas temperaturas y la energía de tensión fue determinada dentro del modelo s-homodesmótico incluyendo el nivel alto de MP2/6-311+G(2df,2pd) y el método G2MP2. Por otro lado para estudiar la reactividad del anillo fue llevado a cabo el estudio fotoquímico de la β -propiotiolactona aislada en una matriz de argón. La matriz fue irradiada con irradiación UV-visible y los fotoproductos fueron identificados en base a los espectros IR de matrices. Además para conocer las propiedades electrónicas que podrían gobernar los canales fotoevolutivos, se obtuvo el espectro fotoelectrónico en fase gaseosa. Los resultados fueron complementados con la aplicación de cálculos químicos cuánticos a los niveles de B3LYP, MP2 y OVGF, empleando como conjunto de bases 6-311++G(d,p) y aug-cc-pVTZ.

2.2. Estructura cristalina

Debido a que las tiolactonas de anillo de tamaño pequeño son líquidas a temperatura ambiente, la información sobre su estructura cristalina es escasa. El desarrollo de una técnica especial de cristalización ha superado este problema, haciendo posible la extensión de los estudios para obtener información en estado sólido. Usando la técnica de cristalización in situ asistida con laser desarrollada en Essen,¹ se obtuvo un monocristal de 0,3 mm de diámetro a una temperatura de 178 K. El compuesto cristaliza en un sistema monoclinico adoptando el grupo espacial $P2_1/c$, con ocho moléculas por celda unidad con las siguientes dimensiones de celda $a = 8,1062(1) \text{ \AA}$, $b = 10,3069(2) \text{ \AA}$, $c = 10,2734(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 107,628(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. En el Apéndice I se detalla el método de análisis y refinamiento estructural empleado.

Finalmente, en ese mismo Apéndice se muestra en formato de tablas las coordenadas atómicas, los coeficientes de desplazamiento isotrópicos equivalentes y los coeficientes de desplazamiento anisotrópico obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura de la β -propiotiolactona.

Una vista del empaquetamiento cristalino de la β -propiotiolactona se muestra en la Figura 2.1. Asimismo, en la Figura 2.2 se representa la estructura de la molécula junto con la numeración atómica utilizada

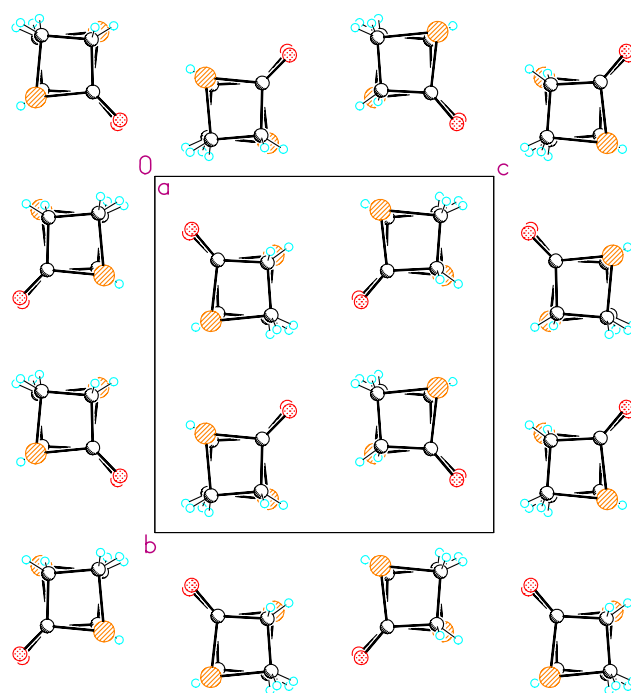


Figura 2.1. Vista del empaquetamiento cristalino de la β -propiotiolactona determinado por el análisis de rayos X a bajas temperaturas

Las moléculas están ordenadas en capas separadas una de otra por 7,542 Å, mientras que los planos moleculares forman un ángulo de $\sim 30^\circ$ con el eje cristalográfico *c*. La distancia entre las capas paralelas es cercana a 3,97 Å. Las interacciones intramoleculares están dominadas por contactos O \cdots H, pero también hay evidencia de que existe una pequeña interacción entre el S \cdots O=C y el C(3) \cdots O=C, cuyas distancias son 3,279 y 3,120 Å respectivamente (ver figura 2.2 para la numeración de los átomos).

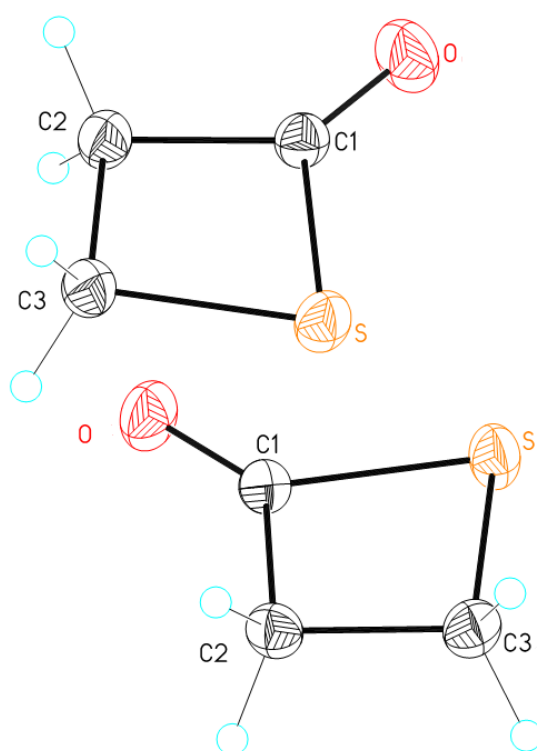


Figura 2.2. Estructura de la β -propiotiolactona determinada por el análisis de rayos X a bajas temperaturas

Hay dos moléculas no equivalentes cristalográficamente en la celda unidad, consecuentemente, cada molécula cristaliza en un ambiente de empaquetamiento diferente, sin embargo los parámetros geométricos son casi los mismos y ambas especies tienen una estructura plana con una simetría molecular global C_s .

En la tabla 2.1 se muestran los principales parámetros geométricos derivados de la experiencia de difracción de rayos X para la molécula en fase cristalina, junto con los valores obtenidos con los diferentes métodos de cálculo utilizados.

En general los resultados de los dos métodos que hemos usado para calcular las longitudes y los ángulos de enlace concuerdan con los valores obtenidos del análisis de rayos X. Ambos métodos son poco exitosos al reproducir las longitudes de enlace alrededor del átomo de azufre, así pues incluso con la base extendida aug-cc-pVTZ, el método B3LYP sobreestima los enlaces S-C (por encima de 0,02 Å para el enlace S-C3 y 0,03 Å para el enlace S-C1). Mientras estos enlaces son mejor descritos por el método MP2 con la base modesta 6-311++G(d,p), este método falla en la reproducción del doble enlace C=O y en los parámetros del ángulo de enlace $\angle\text{O}=\text{C}-\text{C}$, los cuales están calculados para ser 0,02 Å más largo y 1,1° más pequeño, respectivamente, que los valores determinados experimentalmente. Considerando que la estructura en fase gaseosa puede ser aproximada a la geometría molecular optimizada (en vacío), efectos relevantes de empaquetamiento en la β -propiotiolactona sólida parecen estar ausentes.

En acuerdo con la estructura determinada experimentalmente los cálculos químicos cuánticos predicen una geometría molecular C_s , con un esqueleto plano para los átomos pesados. Para los compuestos análogos con oxígeno, la difracción de electrones en fase gaseosa^{2,3} y los estudios de microondas³ concluyen que la β -propiolactona también tiene una simetría plana.

El tioacetato de metilo, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCH}_3$, es el tioéster acíclico con igual número de átomos de carbono que la β -propiotiolactona, de manera que la comparación entre ambas geometrías moleculares

puede ser de interés. La estructura molecular del $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCH}_3$ en fase gaseosa ha sido reportada recientemente⁴ y puede ofrecer un buen marco de comparación entre la estructura molecular del ciclo y del tioéster alifático. Con este fin los parámetros geométricos del $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCH}_3$ también están incluidos en la tabla 2.1.

Cabe destacar que la estructura obtenida para el $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCH}_3$ mediante difracción de electrones en estado gaseoso resulta en un arreglo con conformación synperiplanar (el doble enlace $\text{C}=\text{O}$ posee una orientación relativa syn con respecto al enlace simple $\text{S}-\text{CH}_3$),⁴ una característica común observada en las especies tioésteres.⁵⁻⁹ Debido a razones estéricas las tiolactonas de cadenas cortas son forzadas a adoptar una conformación antiperiplanar.

Tabla 2.1. Parámetros geométricos experimentales y calculados para la β -propiotiolactona junto con los determinados experimentalmente en fase gaseosa para el tioacetato de metilo

Parámetros geométricos ^a	B3LYP			MP2	CH ₃ C(O)SCH ₃ ^c
	Rayos X ^b	6-311++G(d,p)	aug-cc-pVTZ		
r C1-C2	1,5163 (16)	1,5242	1,5213	1,5272	1,499(5)
r C2-C3	1,5340 (16)	1,5455	1,5425	1,5448	
r C3-S	1,8299 (12)	1,8558	1,8503	1,8356	1,805(6)
r C1-S	1,7913 (11)	1,8232	1,8189	1,8009	1,781(6)
r C=O	1,1813 (15)	1,1902	1,1892	1,1989	1,214(3)
∠C1SC3	77,27 (5)	76,43	76,64	76,63	99,2(9)
∠C1C2C3	95,68 (9)	95,71	95,91	94,43	
∠C2C3S	92,42 (7)	92,93	92,75	93,48	
∠C2-C1-S	94,55 (7)	94,93	94,70	95,47	113,8(9)
∠O=C-S	131,25 (9)	131,54	131,83	131,39	122,8(5)
∠O=C-C	134,20 (11)	133,53	133,47	133,15	123,4(8)

^aVer Figura 2.2 para la numeración de los átomos. ^b Valores de incertidumbre o. ^c Estructura en fase gaseosa tomada de la referencia 4

En efecto, como se puede observar en la Tabla 2.1, remarcables diferencias son notadas al comparar los parámetros geométricos de la β -propiotiolactona y del $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCH}_3$.⁴ Por ejemplo, el ángulo de enlace $\angle\text{C-S-C}$ en la β -propiotiolactona es de $77,27(5)^\circ$, mientras que en el $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCH}_3$ es de $99,22(9)^\circ$. Por otro lado, los ángulos de enlace alrededor del grupo carbonilo son mayores en la β -propiotiolactona; $\angle\text{O=C-S}$ y $\angle\text{O=C-C}$; con valores de $131,25(9)^\circ$ y $134,20(11)^\circ$, respectivamente, mientras que en el $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCH}_3$,⁴ estos valores son $122,8(5)^\circ$ y $123,4(8)^\circ$, respectivamente. En consecuencia el ángulo de enlace endocíclico asociado $\angle\text{C2-C1-S}$ en la β -propiotiolactona es muy pequeño, $[94,55(7)^\circ]$, alejándose del valor ideal de 120° esperado para un átomo de carbono con hibridación sp^2 . Como era esperado, se hace evidente que la energía de tensión juega un papel importante en las propiedades estructurales de la especie en estudio.

2.3. Energía de tensión

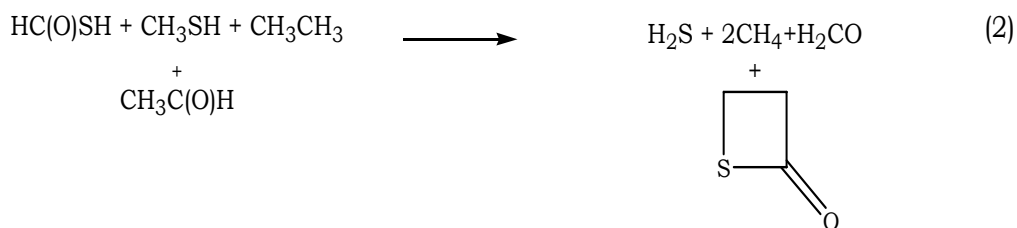
La tendencia en la tensión molecular producida por decrecimiento en el tamaño del anillo en moléculas cíclicas es bien conocida.¹⁰ Las más importantes contribuciones a la tensión del anillo son la distorsión en los ángulos de enlace (tensión angular), estiramiento o compresión de enlaces, repulsiones entre átomos de hidrogeno eclipsados (tensión conformacional) y las torsiones.¹¹ En particular, las energías de tensión calculadas para una serie de especies de cuatro miembros, muestran que la distorsión angular tiene un importante efecto en la estabilidad del 1,2-ciclobutadieno y en el 1,2,3-ciclobutatrieno.¹² El efecto de la sustitución de grupos funcionales sobre la energía de tensión de anillo en especies de tamaño pequeño ha sido discutido recientemente.¹³ Se ha demostrado que la influencia en la energía de tensión de la introducción formal de un átomo de oxígeno en el ciclo o incluso de

un grupo C=O no es relevante. Sin embargo, un efecto completamente diferente para átomos correspondientes a la segunda fila de elementos ha sido reportado. Por ejemplo, la sustitución de un grupo CH₂ por un átomo de azufre reduce la energía de tensión del ciclopropano en aproximadamente 8 kcal/mol.¹³ De acuerdo con esta tendencia, fue reportado que la introducción de un grupo C=O dentro de un hidrocarburo cíclico de tres miembros tiene un impacto pequeño sobre la energía de tensión, mientras que el remplazo de un grupo metileno por un átomo de azufre reduce la energía de tensión.¹³

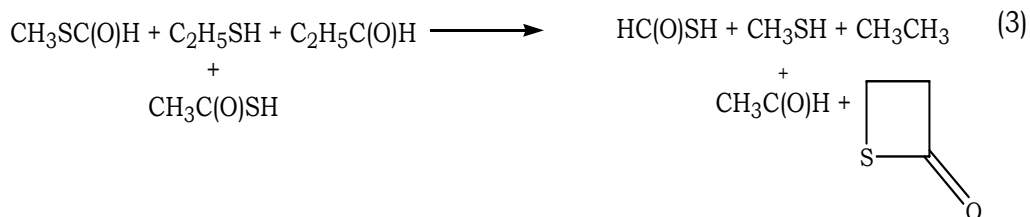
Dado que la energía de tensión parece afectar significativamente la estructura molecular, se ha calculado la tensión anular para la β -propiotiolactona dentro de los modelos isodésmico, homodesmótico e hiperhomodesmótico, también llamada aproximación s-homodesmotica.^{14,15} Las reacciones formales necesarias para el cálculo de la tensión anular de la β -propiotiolactona dentro de estos modelos son dadas en las ecuaciones 2-4.

Las energías de tensión convencional determinadas con los métodos B3LYP y MP2 incluyendo las correcciones del punto cero son listadas en la Tabla 2.2. Los efectos de correlación electrónica de orden superior son considerados importantes en el cálculo de la energía de tensión en los heterociclos con anillos de cuatro miembros.¹⁶ Así, con el fin de evaluar de manera precisa las energías, el método G2MP2 también fue empleado para determinar las energías de tensión.

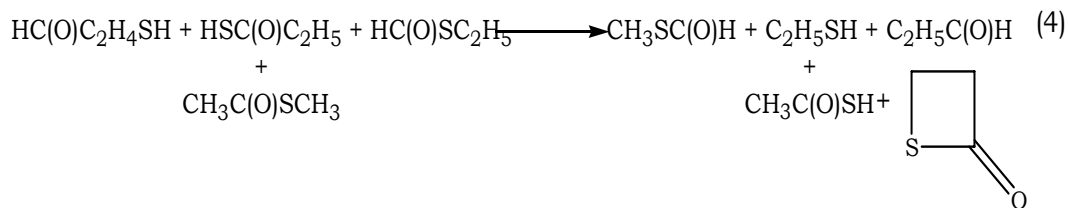
Reacción Isodésmica:



Reacción Homodesmótica:



Reacción Hiperhomodesmótica:



Como ha sido reportado recientemente por Ringer and Magers¹⁵ para el ciclobutano los modelos homodesmótico e hiperhomodesmótico dan como resultados valores de energías de tensión muy similares, mientras que el esquema isodésmico genera valores de energía de tensión que son definitivamente muy bajos. Estos autores también señalaron que el método B3LYP subestima la energía de tensión. Todos estos comentarios se aplican para nuestros cálculos sobre la energía de tensión de la *β*-propiotiolactona.

Tabla 2.2. Energía de tensión (kcal/mol) de la β -propiotiolactona determinada dentro del modelo s-homodesmótico usando los niveles de aproximación B3LYP, MP2 y G2MP2

	B3LYP	MP2		G2MP2
	6-311++G (d,p)	6-311++G (d,p)	6-311+G (2df,2pd)	
Isodésmico	5,75	3,19	2,56	3,94
Homodesmótico	13,53	16,52	16,76	15,81
Hiperhomodesmótico	12,11	17,12	16,64	16,43

Mediante la comparación de los resultados obtenidos por el método MP2 con las bases 6-311++(d,p) y con la base mayor 6-311+G(2df,2pd) no se aprecia un efecto significativo del conjunto de bases. El valor promedio obtenido por este método para los modelos hiperhomodesmótico y homodesmótico son de 16,6 y 16,8 kcal/mol respectivamente y son muy cercanos a los valores de energías de tensión calculadas al nivel de aproximación G2MP2 con valores de 15,8 y 16,4 kcal/mol dentro de los respectivos esquemas de reacción.

La mayoría de los estudios de energía de tensión se han centrado en el ciclobutano, el cual es el sistema prototipo para las especies de cuatro miembros^{13,15,17} y cuyo valor de energía de tensión experimental sugerido es 26,3 kcal/mol.¹⁸ Valores similares, 26,7 y 27,2 kcal/mol, fueron calculadas por Bachrach usando los esquemas grupo equivalente e hiperhomodesmótico, al nivel de CCSD(T)/6-311+G(2df,2pd).¹⁷ La presencia de un grupo carbonilo tiene poco impacto sobre la energía de tensión de la ciclobutanona, con valores de 28,7 kcal/mol.¹³ Por otro lado el remplazo de un grupo metileno por un átomo de azufre divalente

reduce la tensión en el anillo y de esta manera la entalpía de tensión del tietano determinada termoquímicamente es sólo 19,5 kcal/mol.^{19,20}

El valor calculado (CBS-Q) de energía de tensión para la β -propiolactona es 22,7 kcal/mol,¹³ mientras que el valor calculado al nivel del MP2/6-311+G(2df,2pd) para la β -propiotiolactona es más bajo (16,64 kcal/mol). Así, la tendencia observada para la energía de tensión de las especies de cuatro miembros aquí consideradas es ciclobutanona \approx ciclobutano > β -propiolactona > tietano > β -propiotiolactona.

2.4. Espectro fotoelectrónico He I

El espectro fotoelectroónico de la β -propiotiolactona en estado gaseoso se muestra en la Figura 2.3. Los valores de energías de ionización observadas experimentalmente (EI en eV), las energías de ionización calculadas al nivel OVGF/6-311++G(d,p) (Ev en eV), los orbitales moleculares y los caracteres moleculares son resumidos en la Tabla 2.3.

Como fue previamente comentado, el compuesto en estudio pertenece al grupo puntual de simetría C_s . Este hecho permite una clasificación de los orbitales moleculares como orbitales en el plano con simetría (a') y fuera del plano con simetría (a''), también representados como σ y π , respectivamente.

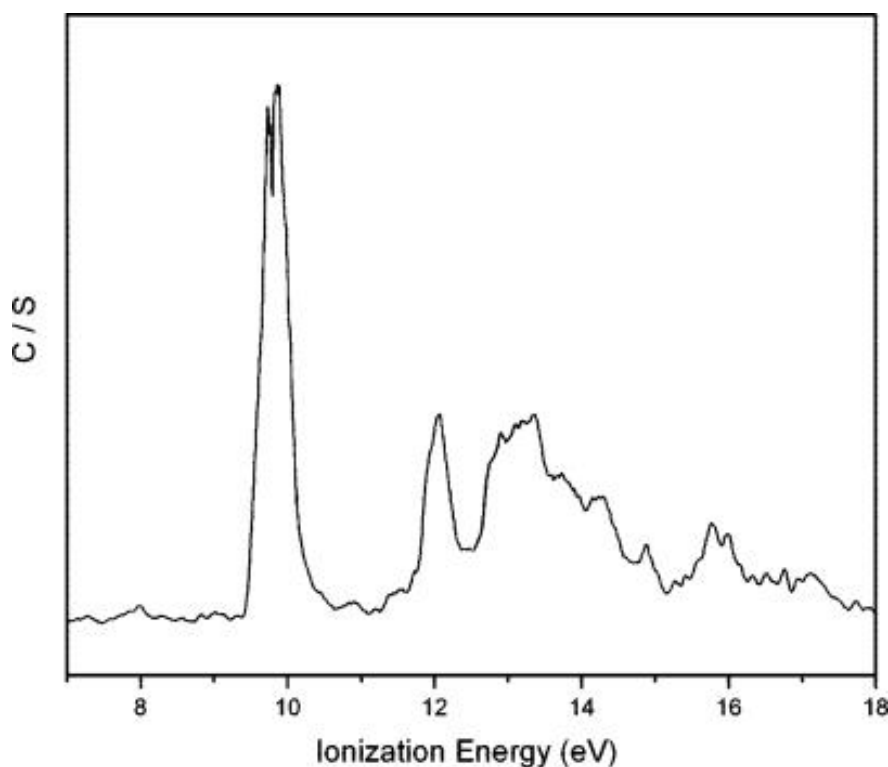


Figura 2.3. Espectro fotoelectrónico de β -propiotiolactona en fase gaseosa.

Dos bandas aparecen solapadas a 9,73 y 9,87 eV; sus estrechos y agudos contornos son característicos de una ionización esencialmente de orbitales no enlazantes, lo que sugiere que estas bandas son asociadas principalmente con la ionización de los pares de electrones libres del azufre y del oxígeno (n_S , n_O) del grupo $-\text{SC}(\text{O})-$, con simetrías a' y a'' , respectivamente. Este hecho está de acuerdo con los resultados de los cálculos *ab initio* con respecto al ordenamiento de los orbitales, como se muestra en la Tabla 2.3. Para la primera banda (n'_S), el valor observado para la ionización vertical (9,73 eV) muestra un acuerdo aceptable con el valor de 9,44 eV predicho teóricamente mediante la aproximación ROVGF/6-31G. La energía de ionización adiabática derivada del UB3LYP/6-311++G(d,p) es de 9,32 eV.

Entre la segunda y la tercera banda hay una gran separación, teniendo esta última una energía de ionización de 12,06 eV. Los cálculos predicen que esta tercera banda está asociada con un proceso de ionización del orbital $\pi_{C=O}$. Después de un segundo espacio, aparecen un grupo de bandas solapadas entre 13 y 16 eV, las cuales pueden ser asignadas a las ionizaciones de los orbitales σ_{CH_2} incluyendo los σ' y σ'' , como ha sido predicho por los cálculos y representado en la Figura 2.4.

Tabla 2.3. Energías de ionización (EI) experimentales (eV) y calculadas (Ev en eV) al nivel de aproximación OVGF/6-311++G(d,p), conjuntamente con los caracteres de los orbitales moleculares involucrados en la ionización de la β -propiotiolactona

EI (eV)	Ev (eV) ^a	OM	Carácter
9,73	9,44	(23)	n''_s
9,87	9,89	(22)	n'_o
12,06	12,03	(21)	$\pi_{C=O}$
13,34	13,32	(20, 19)	$\sigma' + \sigma''$ C2-H's
13,74	13,63		
14,27	14,38	(18, 17)	$\sigma' + \sigma''$ C3-H's
	15,30		

^a Geometría molecular optimizada al nivel B3LYP/6-311++G(d,p).

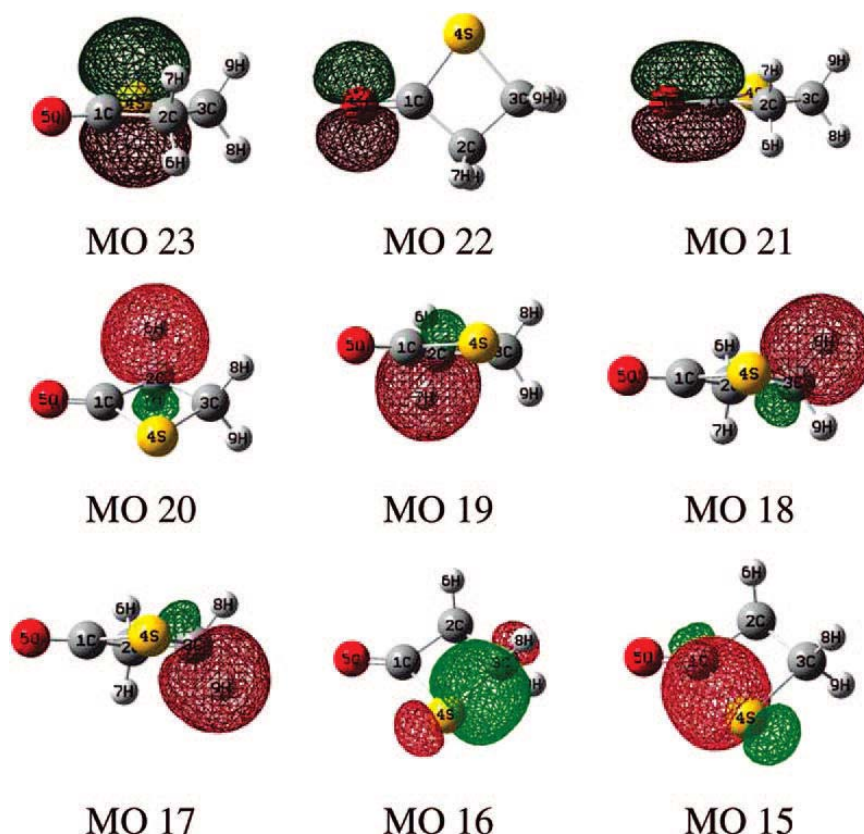


Figura 2.4. Representación gráfica de los nueve HOMOs (orbitales moleculares de más alta energía ocupados) de la β -propiotiolactona.

Además se realizaron cálculos al nivel (UB3LYP/6-311++G**) con el fin de analizar la naturaleza del catión formado en el primer proceso de ionización. Los resultados demuestran que las cargas atómicas están mayormente deslocalizadas en toda la molécula, con una fracción apreciable localizada sobre el grupo -SC(O)- , tal como se muestra en la Tabla 2.4.

La geometría molecular plana (Cs) del ciclo es conservada después de la ionización, siendo la longitud del enlace C1-S más larga por 0,46 Å y el doble enlace C=O 0,05 Å más corto en el estado catiónico.

Tabla 2.4. Cargas atómicas de Mulliken para la molécula neutra y la forma radical catiónica de la *β*-propiotiolactona, calculadas al nivel UB3LYP/6-311++G(d,p)

	Átomos ^a						TAC ^b
	C1	C2	C3	S	O	H ^c	
C₂H₄C(O)S	0,191	-0,550	-0,172	0,062	-0,235	0,176	0
C₂H₄C(O)S⁺	0,528	-0,691	-0,201	0,329	-0,026	0,265	+1
Δq^d	0,337	-0,141	-0,029	0,267	0,209	0,089	+1

^a Ver figura 2.1 para la numeración. ^b Carga atómica total. ^c valor promedio. ^d Δq= q(C₂H₄C(O)S⁺) – q(C₂H₄C(O)S).

2.5. Análisis vibracional

Las propiedades vibracionales de la *β*-propiotiolactona fueron investigadas en detalle por Kuz'yants,²¹ quien reportó el espectro Raman del líquido y los espectro IR del líquido, gas y el cristal, junto con una asignación de los modos vibracionales fundamentales. Basándonos en este análisis pudimos realizar una interpretación inequívoca del espectro IR de matriz de la *β*-propiotiolactona aislada en matriz de Ar. Los números de ondas del espectro IR en el estado gaseoso, las absorciones IR y las intensidades observadas para una muestra del compuesto aislado en una matriz de Ar a ~15 K, junto con los números de ondas del espectro teórico calculado con el método B3LYP/aug-cc-pVTZ son presentados en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Comparación de los números de ondas experimentales para la *β*-propiotiolactona (FTIR-gas, FT-Raman y Matriz de Ar) con

los calculados teóricamente al nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ, junto con la asignación y simetría de los modos fundamentales. (entre paréntesis se dan las intensidades relativas)

Experimental			B3LYP /Aug-cc-pVTZ		Asignación/ Simetría
FTIR gas	FT-Raman liq ^a	Matriz de Ar	ν [cm ⁻¹]	I IR ^c	
3588,		3549,5 (3)			2νCO
3026 } P					
3014 } Q	3021	3015,8 (1)	3144,9	(1)	ν _{as} CH ₂ /a''
3002 } R		2999,0 (<1)			
2986 } P					
2977 } Q	2977	2985,4 (1)	3099,0	(<1)	ν _{as} CH ₂ /a''
2970 } R		2976,2 (1)			
		2949,4 (<1)			
2946					
	2931	2944,4 (<1)	3090,7	(4)	ν _s CH ₂ /a'
2936		2933,3 (2)			
2906 } P					
2897 } Q	2879	2893,9 (<1)	3054,0	(2)	ν _s CH ₂ /a'
2890 } R		2890,3 (<1)			
2000 } P					
1992 } Q		1988 (2)			2ν _{as} CH ₂ CS
1986 } R					
1808 } P					
1800 } Q	1759	1785,5 (100)	1846,8	(100)	νCO /a'
1791 } R		1784,5 (80)			
	1449	1417,3 (2)	1500,4	(<1)	δ CH ₂ /a'
		1400,6			
	1395	(3)	1448,7	(1)	δ CH ₂ a'
		1398,3			
1238 } P					
1232 } Q	1232	1231,4 (4)	1266,0	(2)	δ CH ₂ wagging
1225 } R					/a''
1055 } P					
1049 } Q	1195	1049,9 (1)	1223,9	(<1)	δ CH ₂ wagging /a'
		1046,6 (3)			

Experimental			B3LYP /Aug-cc-pVTZ		Asignación/ Simetría
FTIR gas	FT-Raman liq ^a	Matriz de Ar	ν [cm ⁻¹]	I IR ^c	
1041 R					CH ₂ twisting <i>en fase</i> /a"
	1186		1214,2	(<1)	
	1055		1074,8	(<1)	CH ₂ twisting <i>fuera de fase</i> /a"
1006					
999	1005	997,0 (47)	1001,8	(19)	$\nu_{as}CH_2CS$ /a'
991					
925 Q	955	930,5 (<1)	965,0	(<1)	νCH_2-CH_2 /a'
			960,3	(<1)	ρCH_2 /a"
		782,4 (<1)			
	776	774,6 (<1)	789,9	(<1)	ρCH_2 /a"
		743,6 (1)			
	739	741,2 (1)	739,5	(<1)	νCH_2-S /a'
		654,7 (9)			
656	662	652,7 (12)	650,6	(11)	$\nu_s CH_2CS$ /a'
555	553		560,7	(<1)	δCH_2CS /a'
	468		471,0	(<1)	$\delta oop(C=O)$ /a"
	398		387,5	(2)	δSCO /a'
			123,5	(<1)	τ /a"

^aReferencia 21. ^bIntensidades en absorbancia, ^cIntensidad 100% = 541.3 Km/mol. Waggin = aleteo; twisting = balanceo, oop = fuera del plano.

Una buena correlación entre los espectros teórico y experimental apoya la completa asignación de las bandas observadas. Esta concordancia es demostrada en la Figura 2.5, donde se muestran los espectros IR en fase gaseosa y de la matriz de argón, junto con el espectro IR calculado al nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ. Los nuevos resultados son consistentes con los previamente reportados²¹ y revelan muchos más detalles, corroborando así la asignación de las bandas propuesta.

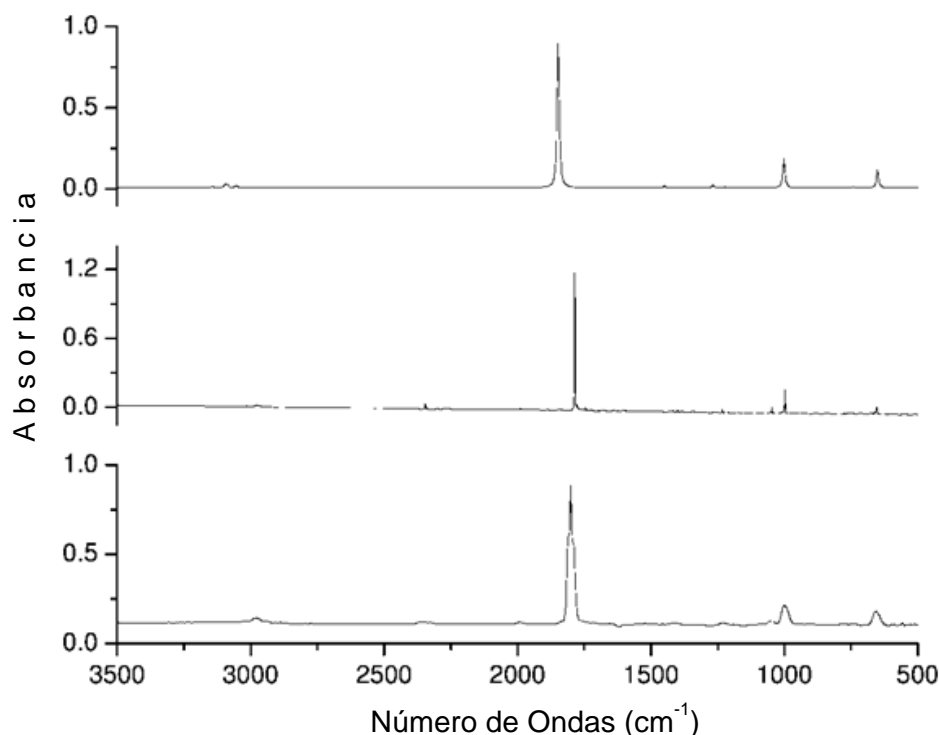


Figura 2.5. Espectro vibracional calculado con B3LYP/aug-cc-pVTZ (superior). Espectro FTIR de una matriz de Ar conteniendo β -propiotiolactona tras la deposición de la muestra (medio). Espectro IR del gas a 2,0 mbar (celda de gas, 100 mm de longitud de camino óptico, ventanas de silicio de 0,5 mm de espesor) (Inferior).

2.5.1. Fotoquímica inducida por UV-Visible a baja temperatura en matrices inertes

Después de la deposición de la muestra, la matriz de Ar fue expuesta a radiación UV-visible de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) por diferentes períodos de irradiación que van desde 10 a 510 s, y el espectro IR fue medido en cada etapa. La Tabla 2.6 lista los números de ondas de todas las absorciones IR que se desarrollaron con la fotólisis. Para distinguir las bandas correspondientes a las diferentes especies y determinar la secuencia de los cambios, la

intensidad integrada de las nuevas bandas ha sido graficada en función del tiempo de irradiación, como se muestra en la Figura 2.6.

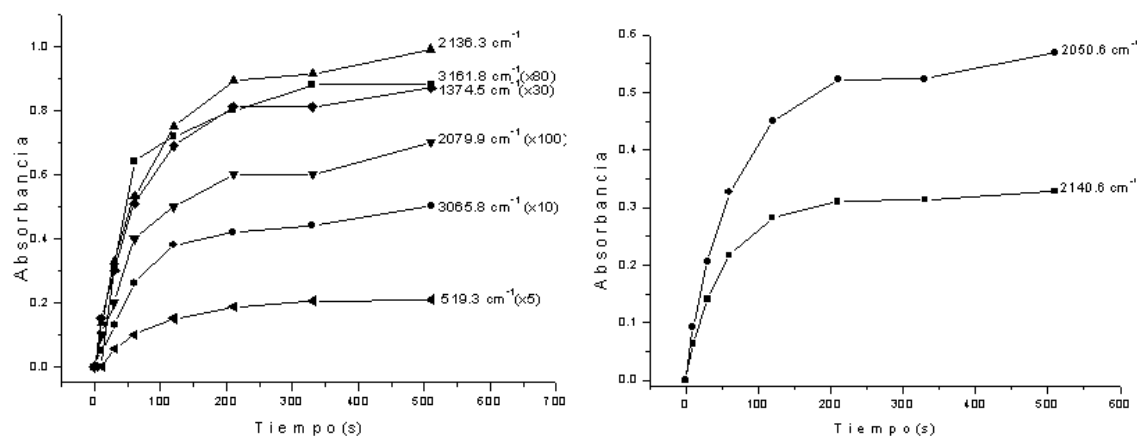


Figura 2.6. Gráfico de las intensidades de las bandas en función del tiempo de irradiación asignadas al $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}$ (izquierda), CO y OCS (derecha) en el espectro IR de la matriz de Argón.

La mayoría de las bandas originadas en el proceso de fotólisis presentan el mismo patrón de crecimiento. La más intensa de estas nuevas bandas aparece a 2136,3 cm^{-1} como se puede observar en la Figura 2.7(a). A primera vista, esta observación sugiere la presencia de la molécula de CO^{22} formada siguiendo un canal de descabornilación. Un canal de descomposición similar se ha observado para la γ -butirotiolactona bajo condiciones térmicas,^{23,24} tal como se representa en el esquema 1.

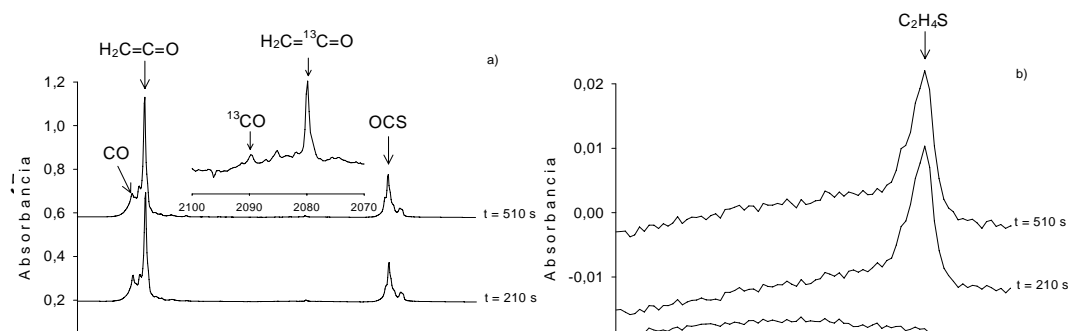
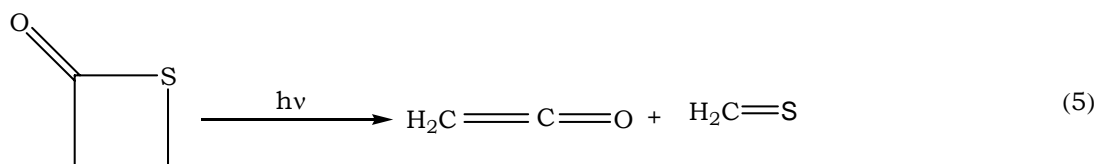
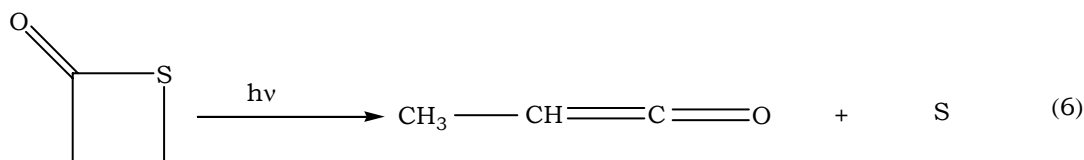


Figura 2.7. Espectro FTIR de la matriz de Ar conteniendo inicialmente la β -propiotiolactona a diferentes tiempos de irradiación en las regiones de (a) 2160-2020, (b) 640-620, (c) 1800-1170 y (d) 960-935 cm^{-1}

Sin embargo por resultados previos, es bien conocido que las cetenas también absorben fuertemente en esta región.²⁵⁻²⁷ En este caso, ambas cetena ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$) y metilcetena ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}$) pueden formarse de acuerdo a las ecuaciones 5 y 6 mostradas a continuación.





Es más, la distinción entre cetenas y CO mediante el uso de espectroscopia infrarroja no es un problema trivial porque el modo fundamental ν ($^{12}\text{C}=\text{O}$) en ambas moléculas prácticamente es coincidente. Para distinguir entre ambos, se propuso el análisis de las absorciones correspondientes al satélite ν ($^{13}\text{C}=\text{O}$)²⁵

La absorción muy intensa a $2136,3\text{ cm}^{-1}$ es acompañada por un satélite a $2079,9\text{ cm}^{-1}$ con una relación de intensidades que refleja la abundancia natural de ^{12}C y ^{13}C ($\sim 100:1$). Tan bajo valor de números de ondas para el modo fundamental ν ($^{13}\text{C}=\text{O}$) sugiere que mayoritariamente se forma una de las especies cetenas.²⁸ Para distinguir entre la formación de cetena y la metilcetena, se realizó una comparación detallada entre los espectros reportados de matriz de argón para muestras puras de $(\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O})$ ²⁹ y $(\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O})$.³⁰

Varias características que pueden ser asignadas a estas especies se manifiestan en el espectro de los productos. Sin embargo en este caso una clara distinción entre cetena y metilcetena es bastante difícil por el hecho de que en el espectro las especies fotolíticas generadas están perturbadas por la presencia de un segundo fotoproducto en la misma caja de matrix. Entonces, dado que la producción de cetena implica la formación conjunta de $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$, las absorciones esperadas para esta molécula fueron analizadas de acuerdo a referencias previas.^{31,32} En particular, su modo de estiramiento ν ($\text{C}=\text{S}$) a $\sim 1059\text{ cm}^{-1}$, debería ser una característica inequívoca. En base a esto, la ausencia de la vibración de estiramiento del grupo $\text{C}=\text{S}$ del $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ revela que la $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ tampoco es un fotoproducto de la matriz aislada de la β -

propiotiolactona bajo la irradiación de amplio espectro de UV-visible.

Tabla 2.6. Números de ondas, intensidades y asignaciones de las absorciones IR que aparecen después de 510 s de la fotólisis de amplio espectro de la β -propiotiolactona en una matriz de Ar

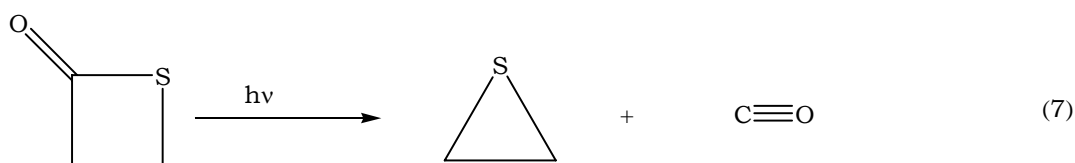
IR Matriz de Ar		Asignación		Números de ondas reportados previamente
ν [cm^{-1}]	I	Molécula	Modo Vibracional	
3549,6	0,056	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}^{30}$	$\nu(\text{C}=\text{O}) + \rho(\text{CH}_3)$	
3503,8	0,003	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}^{30}$	$\nu(\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{CH}_3)$	
3161,8	0,011	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}^{30}$	$\nu(\text{C}=\text{O}) + \text{CH}_3$ waggin	
3071,3	0,018	$\text{CH}_2=\text{CH}_2^{33-35}$	$\nu(\text{CH}_2)(\text{B1g})$	3081
3065,8	0,017	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}^{30}$	$\nu_s(\text{CH}_2)$	3069
3006,2	0,003	$\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^{36}$	$\nu(\text{CH}_2)(\text{A1}) + \nu(\text{CH}_2)(\text{B}_2)$	3013,5
2994,1	0,001	$\text{CH}_2=\text{CH}_2^{33-35}$	$\nu(\text{CH}_2)(\text{B3u})$	2995
2974,1	0,006	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}^{30}$	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)(\text{a}'')$	2966
2906,1	0,008	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}^{30}$	$\nu(\text{CH}_2)(\text{a}')$	2912,1
2874,7	0,002	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}^{30}$	$\nu(\text{CH}_2)(\text{a}')$	2874
2140,6	0,274	CO^{22}	$\nu(\text{C}=\text{O})$	2137,9
2138,5	0,207	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}^{30}$		2138,0
2136,3	0,756			
2127,0	0,025		$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}=\text{O})$	2129,1
2121,7	0,010			2125,2
2089,7	0,002	CO^{25}	$\nu(^{13}\text{C}=\text{O})$	2090,0

IR Matriz de Ar		Asignación		
ν [cm ⁻¹]	I	Molécula	Modo Vibracional	Números de ondas reportados previamente
2079,9	0,007	CH ₃ CH=C=O ³⁰	$\nu(^{13}\text{C}=\text{O})$	2075,3
2051,8 sh		OCS ^{25,37}		
2050,6	0,416			
2048,9 sh			$\nu(\text{C}=\text{O})$	2049,6
2046,5	0,093			
1597,6	0,036	CH ₂ =CH ₂ ?		
1441,9	0,002	CH ₃ CH=C=O ³⁰	$\delta(\text{CH}_3)(\text{a}')$	1470,7 1447,3
1439,6	0,005	CH ₃ CH=C=O ³⁰	$\rho(\text{CH}_3)$	1447
1433,9	0,013	CH ₂ =CH ₂ ³³⁻³⁵	CH ₂ sciss (B _{3u})	1440 1438
1428,1	vw			
1374,5	0,029	CH ₃ CH=C=O ³⁰	$\delta(\text{CH}_3)$	1388,3 1382,9 1377,1
1357,3	0,056			
1355,4	0,029			
1349,8	0,027	CH ₂ =CH ₂ ³³⁻³⁵	CH ₂ sciss (Ag)	1343
1346,1	0,009			
1344,8	0,053			
1343,1	0,006			
1146,2	0,015	CH ₃ CH=C=O ³⁰	$\delta(\text{CCH})$	1155
1066,4	0,008	CH ₃ CH=C=O ³⁰	$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{O})$	1063
1064,2	0,011			
1049,0	0,002	CH ₃ CH=C=O ³⁰	$\rho(\text{CH}_3)$	1043

IR Matriz de Ar		Asignación		Números de ondas reportados previamente
ν [cm ⁻¹]	I	Molécula	Modo Vibracional	
1047,1	0,003			
972,6	0,010			
949,1	0,027	CH ₂ =CH ₂ ³⁵	(CH ₂)(B _{1u}) waggin	946
869,5	0,009	CH ₃ CH=C=O ³⁰	CH ₃ waggin	886
858,0	0,001	OCS		
624,5	0,031	C ₂ H ₄ S ³⁶	ν (C-S)(B ₂)	627,3
519,3	0,045	CH ₃ CH=C=O ³⁰	γ (CO) oop	521,0

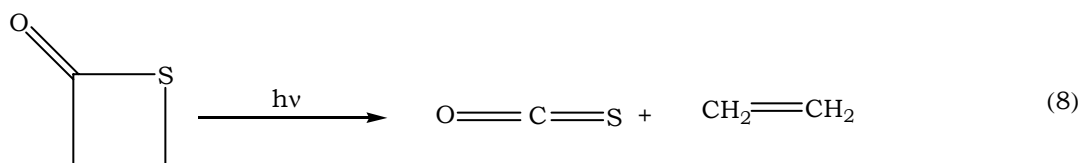
Waggin = aleteo; sciss =tijera, oop = fuera del plano.

La Figura 2.7(a) muestra que junto con la fuerte absorción a 2136,3 cm⁻¹, otras bandas características de más baja intensidad crecen a 2140,6; 2138,5; 2127,0 y 2121,7 cm⁻¹ después de la fotólisis. La explicación más probable de las nuevas bandas, es que las mismas surgen del estiramiento fundamental ν (¹²C=O) de las moléculas de metilcetena atrapadas en distintos sitios en las cajas rígidas de la matriz.³⁰ No obstante, la presencia de menores cantidades de monóxido de carbono no pueden ser descartadas. En efecto, la banda de muy baja intensidad a 2089,7 cm⁻¹ puede ser asociada con el correspondiente satélite del ¹³C para el modo de estiramiento ν (C=O) del CO libre. El principal modo fundamental ν (¹²C=O) para el CO podría estar solapado por la de la cetena o ser tentativamente asignado a la absorción observada a 2140,6 cm⁻¹. Esta última hipótesis es soportada por el hecho que la intensidad de la banda a 2089,7 cm⁻¹ es más o menos el 1% de la de 2140,6 cm⁻¹. La formación de CO sugiere que la molécula de tiirano (C₂H₄S) también se formaría de acuerdo a la reacción propuesta en la ecuación 7.



La identidad del tiirano es confirmado por comparación con los espectro en fase gaseosa reportados por Allen y colaboradores.³⁶ La característica más distintiva en el espectro vibracional del tiirano es la presencia de una banda aguda a 624 cm^{-1} , asignada al modo fundamental de estiramiento ν_{as} (C-S), como se observa en la Figura 2.7b.

Otra banda intensa es observada a 2050,6 cm^{-1} , la cual fue asignada con certeza al estiramiento (C=O) para la molécula de OCS, tal como se muestra en la Figura 1.6 (derecha).³⁷ La formación de OCS sugiere que el eteno sería también formado en la fotólisis de la *β*-propiotiolactona de acuerdo a la ecuación 8. El eteno fue principalmente identificado por la evolución con el tiempo de irradiación de las absorciones a 949,1 y 1441,9 cm^{-1} , asignadas a los modos normales de aleteo y tijera del CH_2 , respectivamente,³³⁻³⁵ mostrados en la Figura 2.7(d). Estas corresponden a las absorciones más intensas en el espectro de matriz del $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.³³⁻³⁵ Otras bandas muy débiles a 3071,3 y 2994,1 cm^{-1} pueden corresponder también a la formación del $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, sin embargo, debido al solapamiento de las bandas, no se puede realizar una asignación definitiva de las mismas.



La formación de pequeñas trazas de otros compuestos carbonílicos no puede ser descartada, ya que bandas

características de muy baja intensidad fueron observadas en la región del estiramiento carbonílico después de la irradiación. La Figura 2.7(C) muestra la zona carbonílica entre 1800-1770 cm⁻¹, ilustrando también que después de 510 s de irradiación de UV-visible de amplio espectro, casi toda la β -propiotiolactona inicial fue consumida.

2.6. Resumen

Se obtuvo mediante la técnica de cristalización in situ un monocristal de la β -propiotiolactona con el cual se determinó el patrón de difracción de rayos X, observándose una estructura plana para todos los átomos que conforman el anillo, lo cual está en acuerdo con la estructura predicha por los cálculos químicos que daban como resultado una estructura perteneciente al grupo puntual de simetría Cs. Se determinó la energía de tensión de la molécula por varios métodos de cálculos con distintas bases dentro del esquema s-homodesmótico, encontrándose un valor de 16,43 kcal/mol. Se determinó que los dos primeros valores de energías de ionización obtenidos por espectroscopía fotoelectrónica He I, se vinculan con a los pares de electrones libres de los heteroátomos de la molécula. Además se estudió el comportamiento fotoquímico de la molécula aislada en una matriz de Ar, encontrándose la metilcetena como producto mayoritario del proceso de fotólisis.

REFERENCIAS

(1) Boese, R.; Nussbaumer, M. In situ Crystallisation Techniques. In *Organic Crystal Chem.*; Jones, D. W., Ed.; Oxford University Press: Oxford, **1994**; Vol. 7; pp 20.

- (2) Bregman, J.; Bauer, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1955.
- (3) David, W. B.; Chester, O. B.; James, E. B. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 1190.
- (4) Della Védova, C. O.; Romano, R. M.; Oberhammer, H. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5395.
- (5) Ulic, S. E.; DellaVédova, C. O.; Hermann, A.; Mack, H.-G.; Oberhammer, H. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 6211.
- (6) Gobbato, K. I.; Della Védova, C. O.; Mack, H. G.; Oberhammer, H. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6152.
- (7) Erben, M. F.; Boese, R.; Della Védova, C. O.; Oberhammer, H.; Willner, H. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 616.
- (8) Erben, M. F.; Della Védova, C. O.; Willner, H.; Boese, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 21, 4418.
- (9) Erben, M. F.; Della Védova, C. O.; Willner, H.; Trautner, F.; Oberhammer, H.; Boese, R. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7070.
- (10) Kenneth, B. W. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1986**, 25, 312.
- (11) Saiyasombat, W.; Molloy, R.; Nicholson, T. M.; Johnson, A. F.; Ward, I. M.; Poshyachinda, S. *Polymer* **1998**, 39, 5581.
- (12) Daoust, K. J.; Hernandez, S. M.; Konrad, K. M.; Mackie, I. D.; Winstanley, J.; Johnson, R. P. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5708.

- (13) Bach, R. D.; Dmitrenko, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4598.
- (14) Zhao, M.; Gimarc, B. M. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4023.
- (15) Ringer, A. L.; Magers, D. H. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 2533.
- (16) Lewis, L. L.; Turner, L. L.; Salter, E. A.; Magers, D. H. *J. Mol. Struct.: Theochem* **2002**, 592, 161.
- (17) Bachrach, S. M. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 2466.
- (18) Eliel, E. L.; Wilen, S. H. *Stereochemistry of Organic Chemistry*; Jhon Wiley & Son: New York, 1994.
- (19) Eicher, T.; Hauptmann, S.; Speicher, A. *Four-Membered heterocycles. In The Chemistry of Heterocycles, 2nd ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.; New Yourk, 2004; p 38.*
- (20) Stirling, C. J. M. *Tetrahedron* **1985**, 41, 1613.
- (21) Kuz'yants, G. M. *J. Struct. Chem.* **1975**, 696.
- (22) Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 7179.
- (23) Rai-Chaudhuri, A.; Chin, W. S.; Mok, C. Y.; Huang, H.-H. *J. Chem. Research (S)* **1994**, 378.
- (24) Rai-Chaudhuri, A.; Chin, W. S.; Kaur, D.; Mok, C. V.; Huang, H. H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1249.

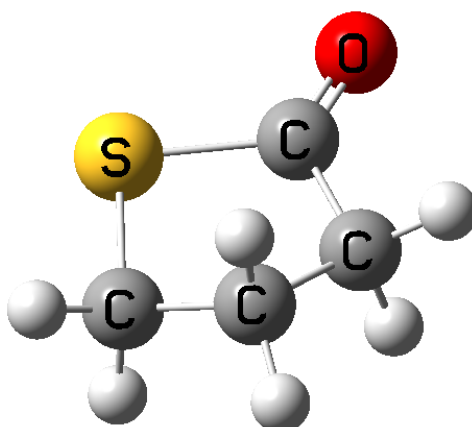
- (25) Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7235.
- (26) Johnstone, D. E.; Sodeau, J. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 409
- (27) Winter, P. R.; Rowland, B.; Hess, W. P.; Radziszewski, J. G.; Nimlos, M. R.; Ellison, G. B. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 3238.
- (28) Bandow, H.; Akimoto, H. *The J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 845.
- (29) Moore, C. B.; George, C. P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2816.
- (30) Harrison, J. A.; Frei, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12142.
- (31) Rosana , M. R.; Carlos , O. Della V.; Anthony , J. D. *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13*, 8185.
- (32) Clouthier, D. J.; Vollmer, J. M. *J. Mol. Struct.* **1995**, *354*, 49.
- (33) Cowieson, D. R.; Barnes, A. J.; Orville-Thomas, W. J. *J. Raman Spectrosc* **1981**, *10*, 224.
- (34) Rytter, E.; Gruen, D. M. *Spectrochim. Acta A* **1979**, *35*, 199.
- (35) Barnes, A. J.; Howells, J. D. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1973**, *69*, 532.

(36) Allen, W. D.; John, E. B.; Falk, M. V.; B. A. Hess, Jr.; George, B. M.; David, A. O.; Schaad, L. J.; H. F. Schaefer, I. *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4211.

(37) Hawkins, M.; Almond, M. J.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 3326.

CAPÍTULO 3

γ - Butirotiolactona



3.1. *Introducción*

Como ya fue mencionado previamente es bien sabido que la reactividad de los compuestos cíclicos es paralela al grado de energía de tensión.¹ Este hecho puede estar relacionado con los cambios observados en la distribución de productos cuando varía el tamaño del anillo de la lactona. Hasta el momento no ha sido aclarado cómo estas propiedades están relacionadas entre sí y en última instancia afectan la estabilidad de las tiolactonas.

En el presente capítulo la energía de tensión de la dihidrotiofen-2-ona (γ -butirotiolactona) fue determinada dentro del modelo s-homodesmotico incluyendo los métodos de alto nivel de correlación electrónica MP2/6-311+G(2df,2pd) y G2MP2. Además se reporta el estudio fotoquímico de la molécula aislada en una matriz de Ar. Las matrices fueron irradiadas con radiación UV-

visible de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) y los fotoproductos se identificaron en base a los espectros IR de las matrices. Para investigar el efecto causado por las propiedades electrónicas en el comportamiento fotoquímico, el espectro fotoelectrónico (PES) en fase gaseosa ha sido también obtenido y un estudio estructural exhaustivo fue llevado a cabo mediante la aplicación de cálculos químicos cuánticos con los métodos B3LYP y MP2 empleando el conjunto de bases 6-311++G(d,p) y aug-cc-pVTZ.

3.2. Preparación de la muestra

La γ -butirotiolactona se encuentra disponible comercialmente con una pureza estimada mayor que el 98% (Sigma-Aldrich). La muestra fue purificada por destilación repetida trampa a trampa en vacío y la pureza final en ambas fases (vapor y líquida) fue cuidadosamente chequeada con los espectros de IR, GC-MS, y RMN de ^1H y ^{13}C reportados en la bibliografía.

3.3 Estructura molecular

De los estudios espectroscópicos reportados por Alonso y colaboradores, es bien sabido que para la γ -butirotiolactona se espera un anillo no plano con una conformación tipo “plegada”.^{2,3} Las constantes rotacionales del estado basal han sido determinadas por espectroscopía de microondas [$A = 4448,784$ (0,004), $B = 3143,310$ (0,004) y $C = 1948,570$ (0,004) MHz], junto con el momento dipolar, con un valor de $\mu_{\text{total}} = 4,268$ (0,023) D.⁴ Además, la altura de la barrera de energía para la inversión del anillo a través de la estructura plana ha sido estimada en 1380 (350) cm^{-1} [$3,9$ (1,0) kcal mol^{-1}].

Los cálculos teóricos a los niveles de aproximación B3LYP/aug-cc-pVTZ y MP2/6-311++G(d,p) han sido aplicados para

obtener una descripción más detallada de la estructura molecular de la especie en cuestión. En un primer paso, se obtuvo la curva de energía potencial para la variación del ángulo diedro $\delta(\text{CC-CC})$ alrededor del valor de equilibrio. Esta curva reproduce satisfactoriamente la curva de energía potencial de la vibración de plegamiento del anillo obtenida experimentalmente.^{2,3}

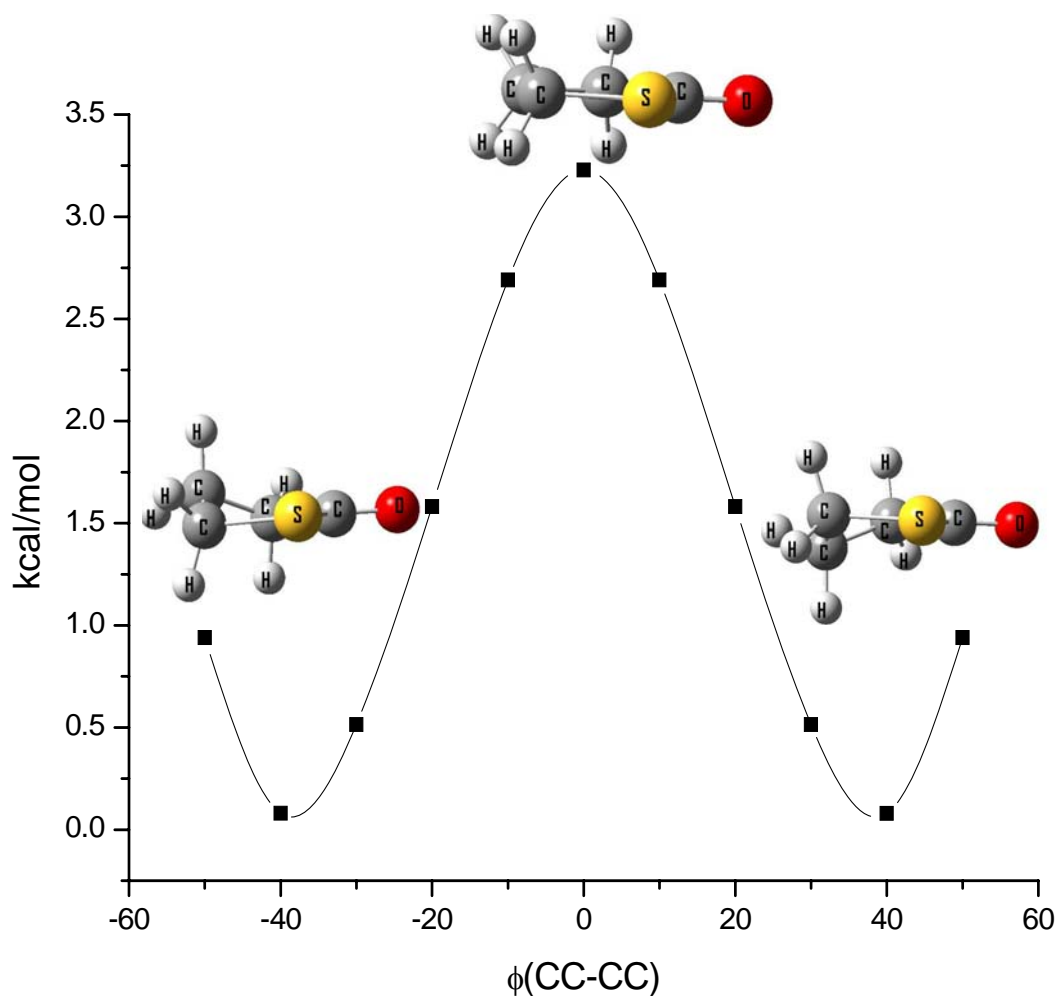


Figura 3.1. Curva de energía potencial de la γ -butirotiolactona para el ángulo diedro $\delta(\text{CC-CC})$ alrededor del mínimo calculado al nivel de aproximación B3LYP/6-31G*.

Dos estructuras enantioméricas fueron obtenidas y el parámetro típicamente usado para describir esta torsión (el ángulo τ_e) fue calculado, siendo aproximadamente de 24° , en un buen acuerdo con el ángulo determinado por espectroscopía de microondas de $27 \pm 7^\circ$.^{3,5} También las constantes rotacionales y el momento dipolar son bien reproducidos por cálculos químicos cuánticos, como se muestra en la Tabla 3.1, donde además están incluidos otros parámetros geométricos.

Las dos estructuras enantioméricas están conectadas por una barrera de inversión caracterizada por poseer una estructura plana de los átomos del anillo con una simetría C_s , como se muestra en la Figura 3.1. En efecto, la estructura del máximo de la curva corresponde al estado de transición como fue caracterizado por los cálculos de frecuencia, donde sólo una frecuencia imaginaria fue calculada a $205i \text{ cm}^{-1}$ al nivel de [MP2/6-311++G(d,p)], correspondiendo a la vibración de torsión del anillo. Las alturas de la barrera de energía calculadas son 2,80; 4,32 y 3,59 kcal mol^{-1} , a los niveles de B3LYP/aug-cc-pVTZ, MP2/6-311++G(d,p) y G2MP2, respectivamente. El último valor está en un acuerdo cercano con el resultado experimental.

Tabla 3.1. Parámetros geométricos, constantes rotacionales (MHz) y momento dipolar (D) calculados para la γ -butirolactona

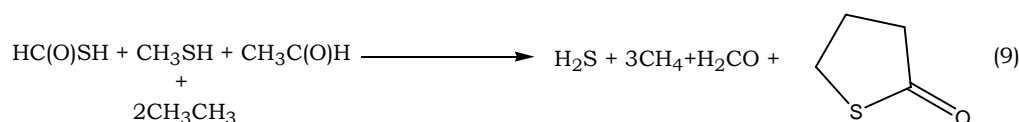
Parámetro ^a	B3LYP		MP2/
	6-311++G**	Aug-cc-pVTZ	6-311++G**
C1C2	1,5274	1,5239	1,5262
C2C3	1,5273	1,5239	1,523
C3C4	1,5361	1,5332	1,5323
C4S	1,8406	1,8346	1,8184
C1S	1,8130	1,8069	1,7928
C1O	1,1996	1,1985	1,209
C1SC4	93,09	93,36	92,91
C1C2C3	108,34	108,53	107,15
C3C4S	106,00	106,06	105,58
C2C1S	109,99	109,88	110,11
C4C3C2	107,33	107,49	106,04
OC1S	123,49	123,70	123,68
OC1C2	126,52	126,42	126,21
C1SC4C3	23,50	22,93	25,96
SC4C3C2	-39,41	-38,62	-43,05
C4C3C2C1	39,18	38,61	42,11
C3C2C1S	-21,30	-21,15	-22,81
C2C1SC4	-1,52	-1,29	-2,03
OC1C2C3	159,24	159,41	157,11
OC1S5C4	177,97	178,17	178,03
A	4391,77	4420,2852	4477,0217
B	3113,80	3122,0265	3156,8393
C	1922,56	1929,3366	1960,8730
μ_{total}	4,3816	4,2778	4,8095

^(a)Ver Figura 3.3 para la numeración.

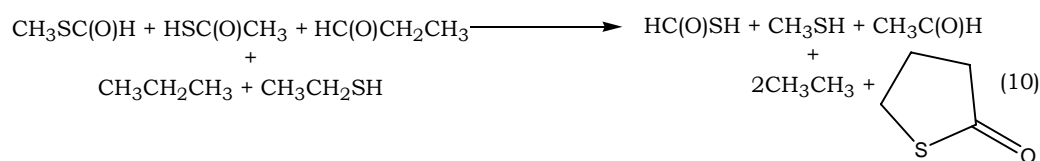
3.4. Energía de tensión

La energía de tensión de una molécula implica siempre una comparación entre la molécula de interés y algún término de referencia, normalmente especies sin tensión.⁶ Para estimar la energía de tensión de la *γ*-butirotiolactona, cálculos químicos cuánticos de alto nivel han sido aplicados dentro de la aproximación s-homodesmótica.^{4,7} Las ecuaciones (9-11) muestran las reacciones apropiadas necesarias para la especie en estudio.

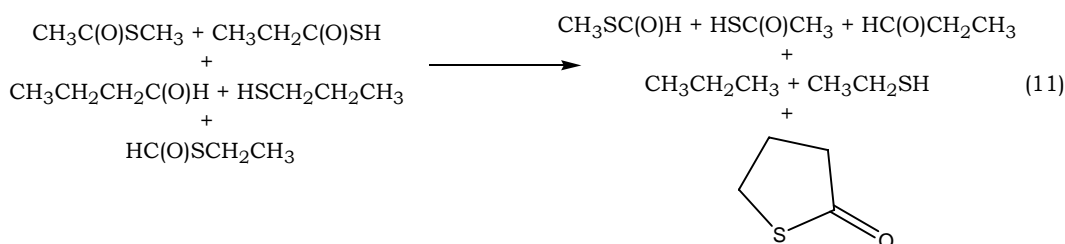
Reacción Isodésmica



Reacción Homodesmótica:



Reacción Hiperhomodesmótica:



A fin de evaluar de manera precisa, se comparan en la Tabla 3.2 las energías de tensión convencional determinadas con los métodos B3LYP y MP2 incluyendo las correcciones del punto cero, junto con la energía determinada usando el método G2MP2. De estos resultados, es evidente que el esquema isodésmico resulta en valores irreales y que los valores de energía de tensión calculados

con el método B3LYP son moderadamente bajos, en comparación con el método MP2 usando el mismo conjunto de bases. Las reacciones homodesmóticas dan como resultados valores más bajos que las reacciones del modelo hiperhomodesmótico, denotando así, que en el esquema de reacción s-homodesmótico es requerido un alto nivel de correlación electrónica para una descripción apropiada de las tiolactonas. Además, con la calidad del conjunto de base triple-zeta, el nivel MP2 mostró una diferencia muy pequeña entre los valores de energía obtenidos con la base 6-311++G(d,p) y con la base más extendida 6-311++G(2dp,2df).⁴ Así, el valor promedio MP2 de 4,35 kcal mol⁻¹ obtenido por el método hiperhomodesmótico está en un acuerdo razonable con la energía de tensión de 3,84 kcal mol⁻¹ calculada al nivel de aproximación G2MP2 dentro del mismo esquema de reacción. Estos valores son significativamente más bajos que aquellos obtenidos para la β -propiotiolactona reportados previamente en el capítulo anterior y ya publicados,⁸ los cuales son 16,9 y 16,4 kcal mol⁻¹ al mismo nivel de cálculo respectivamente.

Tabla 3.2. Energía de tensión (kcal/mol) de la γ -butirotiolactona determinada dentro del modelo s-homodesmótico usando los niveles de aproximación B3LYP, MP2 y G2MP2

	B3LYP	MP2		G2MP2
	6-311++G (d,p)	6-311++G (d,p)	6-311+G (2df,2pd)	
Isodésmico	-7,82	-13,60	-14,40	-12,03
Homodesmótico	1,92	2,91	3,21	2,63
Hiperhomodesmótico	1,74	4,28	4,35	3,84

Como fue analizado recientemente por Bach y Dmitrenko,⁹ la energía de tensión de una molécula cíclica es afectada por la presencia de grupos funcionales o heteroátomos. Por ejemplo, la energía de tensión del ciclopentano (la molécula básica para una especie cíclica de 5 miembros) es 6,2 kcal mol⁻¹.¹⁰ Varios estudios han sido reportados para el correspondiente ciclopenteno,¹¹ ciclopentino y 1,2-ciclopentadieno.¹²

Un valor muy alto de 84 kcal mol⁻¹ ha sido reportado para la elusiva molécula del 1,2,3-ciclopentatrieno.¹³ Sin embargo cuando un grupo carbonilo es introducido en el anillo formando la ciclopentanona, una baja influencia en la energía de tensión es notada, con valores calculados de 6,8 kcal mol⁻¹ (CBS-Q). Por otro lado, el remplazo de un grupo metileno por un átomo de oxígeno tiende a incrementar la energía de tensión del anillo sustituido, de este modo la energía de tensión calculada para la *γ*-butirolactona es 8,2 kcal mol⁻¹ (CBS-Q).⁹ Sin embargo, cuando el grupo metileno es formalmente remplazado por un átomo de azufre divalente, el valor de energía de tensión se reduce.¹⁴

Esta tendencia es también observada para la *γ*-butirotiolactona, con un valor calculado a G2MP2 de 3,84 kcal mol⁻¹, una energía de tensión definitivamente más baja que el resultado calculado al mismo nivel para el ciclopentano, la especie cíclica de referencia (6,61 kcal mol⁻¹).¹⁵ Así, la tendencia en la energía de tensión para las moléculas de 5 miembros relacionadas con la molécula en estudio es 1,2,3-ciclopentatrieno > 1,2-ciclopentadieno >> *γ*-butirolactona > ciclopentanona ≈ ciclopentano > *γ*-butirotiolactona.

Es bien conocido que la tensión en moléculas cíclicas decrece con el incremento del tamaño del anillo, afectando significativamente su estructura molecular y su reactividad química.¹⁶ Esta tendencia puede ser racionalizada en base a la

elongación y torsión de los enlaces, a fenómenos de deformación de los ángulos de torsión que se producen cuando se forma una molécula cíclica, comparados con un análogo idealizado sin rotación restringida.¹⁷ Por consiguiente, es interesante analizar los parámetros geométricos de las especies relacionadas con diferentes grados de tensión. Tomando en cuenta el trabajo previo para la β -propiotiolactona y la buena correlación entre los valores experimentales y los calculados con MP2/6-311++G**, los parámetros geométricos para la especie en estudio son discutidos a continuación. Por ejemplo, el ángulo de enlace $\angle\text{C-S-C}$ en la β -propio⁸ y en la γ -butirotiolactona son $77,27(5)^\circ$ (por rayos X) y $92,9^\circ$, respectivamente. Por otro lado, los valores de ángulo de enlace alrededor del grupo carbonilo son más altos en la β -propiotiolactona⁸ que en la γ -butirotiolactona, $\angle\text{O=C-S}$ y $\angle\text{O=C-C}$, con valores de $131,25(9)$ y $134,20(11)^\circ$ respectivamente, para la β -propiotiolactona, mientras en la γ -butirotiolactona el valor del cálculo es $123,7$ y $126,2^\circ$ respectivamente. El valor del ángulo de enlace endocíclico asociado ($\angle\text{C2-C1-S}$) en la γ -butirotiolactona es $110,1^\circ$, significativamente más bajo que el valor ideal de 120° para un átomo de carbono hibridizado sp^2 . Incluso menor es el valor reportado para la tensionada β -propiotiolactona el cual vale $94,55(7)^\circ$.⁸

Una comparación de los parámetros geométricos entre las tiolactonas y las correspondientes especies acíclicas es también de interés. Como ya fue mencionado previamente, los tioésteres acíclicos resultan en una estructura con conformación synperiplanar (el doble enlace C=O adopta una orientación relativa syn con respecto al enlace simple S-C) en una molécula XC(O)SY .¹⁸⁻²¹ En contraste, las especies cíclicas tiolactonas de cadenas cortas son forzadas a adoptar una conformación antiperiplanar. En efecto, son observadas diferencias remarcables entre los ángulos de enlace de las especies en estudio con los

tioésteres acíclicos asociados (los isómeros S-metiltiopropionato, $\text{CH}_3\text{SC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$, y S-etiltiolacetato, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SC}(\text{O})\text{CH}_3$). Los valores calculados con MP2/6-311++G** para los ángulos de enlace $\angle\text{O}=\text{C}-\text{S}$ y $\angle\text{O}=\text{C}-\text{C}$ son 122,7; 123,2 en el $\text{CH}_3\text{SC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$, 122,4 y 124,1 grados, en el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SC}(\text{O})\text{CH}_3$, respectivamente.

3.5. Espectro fotoelectrónico He I

Diferencias en el comportamiento químico, especialmente para procesos fotoinducidos, entre las oxo- y las tiolactonas son esperadas ya que existen diferencias en las propiedades electrónicas del grupo $-\text{C}(\text{O})\text{X}-$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}$). En efecto, las propiedades electrónicas de valencia de la γ -butirolactona ($\text{X}=\text{O}$) son bien conocidas.²² El HOMO y el HOMO-1 corresponden a orbitales no enlazantes formalmente localizados sobre los átomos de oxígeno de los grupos carbonilo y éster, respectivamente.²³ Por otro lado Chin y colaboradores²⁴ reportaron el espectro fotoelectrónico HeI y HeII de la γ -butirotiolactona ($\text{X}=\text{S}$) y asignaron señales asistidos por cálculos semiempíricos PM3 y HF/6-31G*. Las asignaciones propuestas indican que las cuatro primeras bandas a 9,49; 9,66; 11,80 y 12,29 eV están principalmente relacionadas con ionizaciones de n_s (HOMO), n_o , $n_s(\sigma)+\sigma_{\text{C}-\text{S}}$ y orbitales $\pi_{\text{C}=\text{O}}+\pi_{\text{CH}_3}$, respectivamente. Esta secuencia para los orbitales más externos, sin embargo, es ligeramente diferente que la reportada para otras especies conteniendo el grupo $-\text{SC}(\text{O})-$.^{8,25-27} En efecto, la tercera banda es usualmente asignada a la remoción del electrón desde el orbital $\pi_{\text{C}=\text{O}}$, mientras que los orbitales $n_s(\sigma)$ y $\sigma_{\text{C}-\text{S}}$ se encuentran a mayores energías de ionización ($\text{EI}>15$ eV). Es interesante aclarar esta discrepancia, ya que se trata de orbitales moleculares formalmente localizados en el grupo central $-\text{SC}(\text{O})-$, involucrando el principal cromóforo de la γ -butirotiolactona. Así, decidimos medir nuevamente el espectro fotoelectrónico HeI con una mejor

resolución y complementar la asignación de las bandas con la asistencia de cálculos químicos cuánticos con un mejor nivel de sofisticación al utilizado previamente por Chin y colaboradores.²⁴

El espectro fotoelectrónico de la γ -butirolactona es presentado en la Figura 3.2, las características generales son similares a aquellas reportadas previamente.²⁴ Las energías de ionización experimentales (EI en eV), las energías de ionización vertical calculadas con OVGF/6-311++G(d,p) (Ev en eV) y los caracteres moleculares son resumidos en la Tabla 3.3.

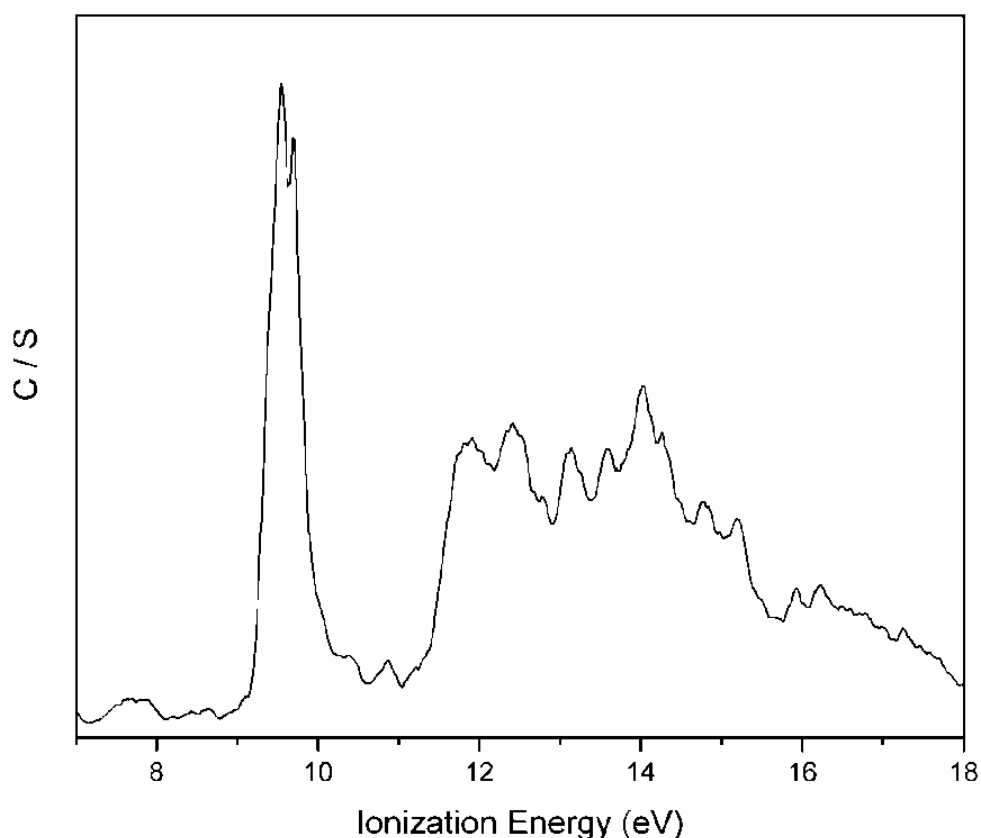


Figura 3.2. Espectro fotoelectrónico de γ -butirolactona en fase gaseosa.

Como en los casos anteriormente estudiados, dos bandas aparecen en el rango de energía entre 9 y 10 eV y después de una brecha relativamente grande, un grupo de bandas solapadas están presentes entre 11,5 y 18 eV. Las primeras dos bandas muestran contornos agudos y estrechos, lo que sugiere un relativo carácter no enlazante, el cual puede ser atribuido al proceso de ionización de los pares de electrones libres tanto del azufre como del oxígeno (n_S, n_O) del grupo $-SC(O)-$, respectivamente, asignadas ya por Chin y colaboradores.²⁴

Como se ha comentado la tercera banda aparece a 11,89 eV y ha sido asignada en el trabajo previo²⁴ a la ionización del orbital $n_S(\sigma)$ con una contribución significativa σ_{C-S} . Nuestros cálculos químicos cuánticos predicen que esta banda está asociada con un proceso de ionización del orbital $\pi_{C=O}$, como se muestra en la Figura 3.3, y que la energía de ionización vertical para el orbital $n_S(\sigma)$ es más alta con un valor de 16,24 eV. Un grupo de bandas solapadas entre 13 y 16 eV pueden ser asignadas a ionizaciones de los orbitales σ_{CH_2} tal como predice el cálculo OVGF.

Tabla 3.3. Energías de ionización experimentales (EI en eV) y calculadas (Ev en eV) al nivel de aproximación OVGF/6-311++G(d,p), conjuntamente con los caracteres de los orbitales moleculares para la γ -butirotiolactona

EI (eV)	Ev (eV) ^a	OM	Carácter
9,54	9,18	(27)	$n_{S(n)}$
9,69	9,72	(26)	n_O
11,89	11,66	(25)	π_{CO}
12,41	12,58	(24, 23)	σ_{C3-H}
13,60	13,78		
13,13	13,10	(22, 21)	σ_{C2-H}
14,05	14,36		
14,28	14,62	(20, 19)	σ_{C4-H}
14,79	15,00		
	16,24	(18)	σ_{C4-S}

^a Geometría molecular optimizada al nivel B3LYP/6-311++G(d,p).

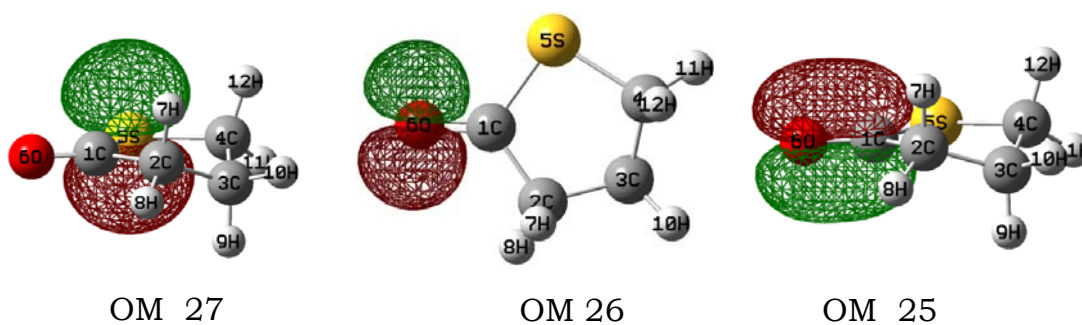


Figura 3.3. Representación gráfica de los tres primeros HOMOs (orbitales moleculares de mas alta energía ocupados) de la γ -butirotiolactona.

Además se realizaron cálculos al nivel de aproximación UB3LP/6-311++G** con el fin de analizar la naturaleza del catión formado en el primer proceso de ionización. Los resultados demuestran que las cargas atómicas están deslocalizadas en todo el radical, con una apreciable fracción localizada en el grupo –C(O)S–, como claramente se puede observar en la Tabla 3.3. La geometría molecular cíclica no plana (grupo puntual C₁) es mantenida después de la ionización con una elongación del enlace C1-S de 0,36 Å en el estado catiónico, siendo los ángulos de enlace casi los mismos en ambas especies.

Tabla 3.3. Cargas atómicas de Mulliken para la molécula neutra y la forma radical catiónica de *γ*-butirotiolactona, calculadas al nivel UB3LYP/6-311++G(d,p)

	Átomos ^a							CAT ^b
	C1	C2	C3	C4	S	O	H ^c	
C₃H₆C(O)S	0,071	-0,366	-0,267	-0,293	0,067	-0,256	0,174	0
C₃H₆C(O)S⁺	0,278	-0,489	-0,302	-0,339	0,404	-0,055	0,251	+1
Δq^d	0,207	-0,123	-0,035	-0,045	0,337	0,201	0,077	+1

^a Ver figura 3.4 para la numeración. ^b Carga atómica total. ^c valor promedio. ^d Δq= q(C₃H₆C(O)S⁺) – q(C₃H₆C(O)S).

3.6. *Análisis vibracional*

Debido al interés en el comportamiento fotoquímico de la *γ*-butirotiolactona aislada en matriz, usando para el análisis herramientas derivadas de la espectroscopía vibracional, es necesario un estudio inequívoco de sus propiedades vibracionales.

Consecuentemente, el espectro infrarrojo de las fases líquidas y gaseosa así como el espectro Raman de la fase líquida, para la especie en estudio han sido medidos y comparados con los datos disponibles.^{28,29} Los espectros antes mencionados se muestran en la Figura 3.4.

Además, para un estudio vibracional más detallado, el espectro en matriz de Ar fue también medido. La descripción obtenida a partir de los cálculos teóricos fue usada para asignar tentativamente las bandas observadas en el espectro vibracional. El espectro IR experimental en fase gaseosa y en matriz de Ar junto con el calculado a B3LYP/aug-cc-pVTZ son comparados en la Figura 3.5. mostrando una buena correspondencia entre ellos. Las frecuencias experimentales y calculadas son mostradas en la Tabla 3.4.

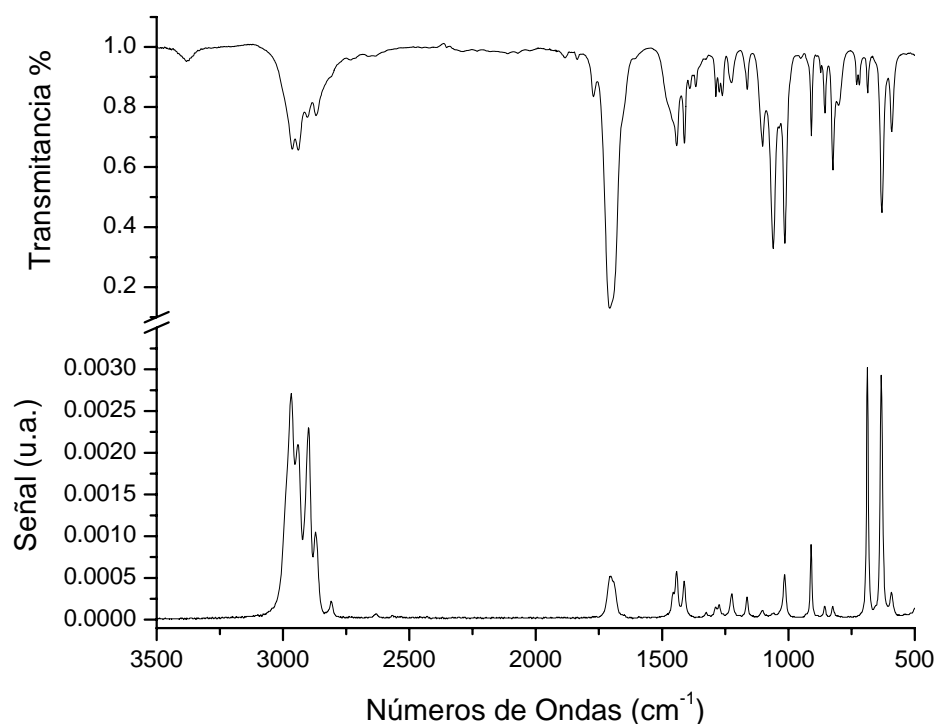


Figura 3.4. Espectros FTIR (superior) y Raman (inferior) en fase líquida. de la γ -butirolactona.

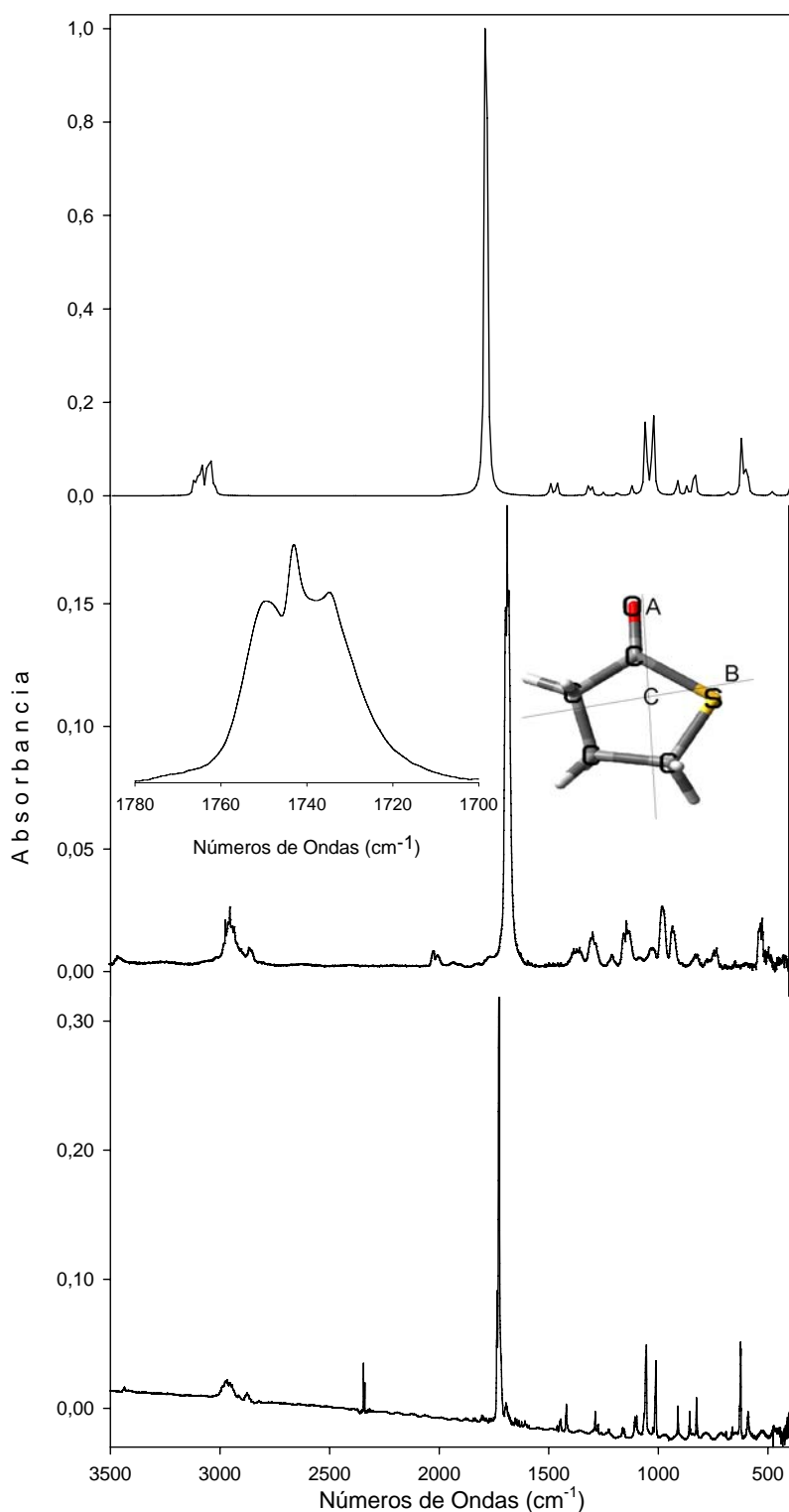


Figura 3.5. (superior) Espectro vibracional calculado con B3LYP/aug-cc-pVTZ. (medio). Espectro IR del gas a 2,0 mbar (celda de gas, 100 mm de longitud de camino óptico, ventanas de Silicio de 0,5 mm de espesor) (inferior) Espectro FTIR de una matriz de Ar conteniendo γ -butirolactona tras la deposición de la muestra.

La más intensa de las bandas en el IR corresponde a la vibración C=O, la cual posee un contorno rotacional bien definido, correspondiendo a una banda tipo A, con una separación P-R de 15 cm^{-1} (ver Tabla 3.4). Esta característica está en acuerdo con la orientación casi paralela del oscilador carbonilo esperado para el modo normal $\nu(\text{C=O})$ con respecto al eje principal de inercia A. La Figura 3.6 muestra una ampliación de la zona $\nu(\text{C=O})$ y los ejes principales de inercia de la γ -butirotiolactona. Siguiendo el procedimiento clásico propuesto por Seth-Paul,³⁰ un análisis semi-cuantitativo de los contornos de bandas ha sido desarrollado.³¹ La especie en estudio pertenece al grupo puntual de simetría C_1 y puede ser clasificada como un rotor prolado asimétrico, con un parámetro de asimetría $\kappa_{\text{exp}} = -0,044289$ calculado con los parámetros determinados por espectroscopía de microondas [$\kappa_{\text{cal}} = -0,04458$ al nivel de MP2/6-311++G(2df,2pd)]. Así, de sus constantes rotacionales, las separaciones calculadas PR esperadas para las bandas tipo A, B y C son 15,7; 11,6 y 23,5 cm^{-1} , respectivamente, en buen acuerdo con los valores experimentales, como se puede observar en la Tabla 3.4.

El espectro IR de la γ -butirotiolactona aislado en matriz de Ar, permite una asignación más detallada de las bandas. En la Tabla 3.4 las absorciones integradas de las bandas de matriz son también listadas, mostrando una buena correlación entre las intensidades experimentales y calculadas. Es importante notar que varias bandas en el espectro de matriz de Ar están divididas, posiblemente debido a efectos de caja de matriz.

Tabla 3.4. Comparación de los números de ondas experimentales (FTIR-gas, FT-Raman y Matriz de Ar) con los calculados teóricamente al nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ, junto con la asignación y simetría de los modos fundamentales. (entre paréntesis se dan las señales IR relativas)

Experimental				B3LYP/ Aug-cc- pVTZ	Asignación Tentativa
FTIR liq	FTIR gas	FT- Raman liq ^a	Matriz de Ar	ν [cm ⁻¹]	
			3435,6 (5)		2νCO
	2987		2989	3116,8 (2)	ν _{as} CH ₂
	2974 R		2972,3 br		
2962	2967 Q	2968	2953,0	3102,4 (2)	ν _{as} CH ₂
	2957 P				
2937	2947	2942	2943,8(4)	3083,9 (5)	ν _{as} CH ₂
2902	2916	2900	2916,1 (3)	3056,6(4)	ν _s CH ₂
2868	2883	2871	2877,2 (11)	3043,8 (6)	ν _s CH ₂
2804		2810	2822,0 (1)	3024,7 (1)	ν _s CH ₂
	1750 R				
1773sh	1743 Q	1702	1727,4 (100)	1785,5 (100)	νCO
1704	1735 P		1725,8 (94)		
1439	1434	1441	1460,9 (1)	1501,7 (<1)	δCH ₂
			1449,1 (2)		
1408		1411	1444,9 (2)	1489,8 (1)	δCH ₂
1388			1419,6 (8)	1462,1 (2)	δCH ₂
	1372 R				
1364	1365 Q	1324	1287,9 (7)	1361,8 (<1)	δCH ₂ wagging
	1354 P				
	1280	1287,9	1274,9 (2)	1319,3 (1)	δCH ₂ wagging
1273		1273	1261,9 (1)	1303,0 (1)	δCH ₂ wagging
1259					
	1228 R				
1221	1217 Q	1223	1227,1 (1)	1251,1 (<1)	CH ₂ twisting
	1205 P		1223,8 (1)		
1161		1163	1162,5 (3)	1186,1 (<1)	CH ₂ twisting

Experimental				B3LYP/ Aug-cc- pVTZ	Asignación Tentativa
FTIR liq	FTIR gas	FT- Raman liq ^a	Matriz de Ar	ν [cm ⁻¹]	
			1156,3 (2)		
1101	1106	1101	1106,9 (8)	1118,9 (1)	CH ₂ twisting
	1100		1098,6 (7)		
1058	1059	1056	1057,6 (27)	1057,2 (11)	ν_{as} S-C1-C2
			1054,2 (17)		
			1026,2 (1)	1030,6 (<1)	ρ CH ₂
1010	1013	1014	1011,9 (14)	1022,9 (12)	ν_{as} C4-C3-C2
			1010,6 (8)		
908	913	910	911,3 (9)	912,7 (2)	ν_s C4-C3-C2
	904				
853	830	856	857,1 (7)	868,7 (1)	ρ CH ₂
824	818				
728	736	825	826,1 (9)	834,4 (4)	ρ CH ₂
685		687	691,4 (1)	683,6 (<1)	ν CH ₂ -S
628	618	632	624,6 (17)	618,0 (8)	ν S-C(O)
			623,5 (7)		
590		591	590,7 (17)	595,7 (5)	δ CC(O)S
				483,6 (<1)	δ oop(C=O)
475		478		475,4 (<1)	δ CH ₂ SC
		404		398,9 (1)	ρ CO
		230		223,3 (<1)	τ
				130,6 (<1)	τ

Waggin = aleteo; twisting = balanceo, oop = fuera del plano.

3.6.1. Fotoquímica inducida por UV-Visible a baja temperatura en matrices inertes

Después de la deposición, la matriz de Ar de la γ -butirotiolactona, fue expuesta a irradiación UV-visible de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) por diferentes tiempos de irradiación, en un rango que va desde los 10 hasta los 900 s y el espectro IR fue medido en cada etapa. La Figura 3.6 muestra la región de $1755 - 1710$ cm^{-1} , ilustrando que después de los 900 s de irradiación con UV-visible de amplio espectro, casi toda la γ -butirotiolactona fue consumida. La Tabla 3.5 lista los números de ondas de todas las absorciones IR reveladas después de la fotólisis. Para distinguir las bandas correspondientes a las diferentes especies y determinar la secuencia de los cambios, las intensidades integradas de las nuevas bandas han sido graficadas en función del tiempo de irradiación.

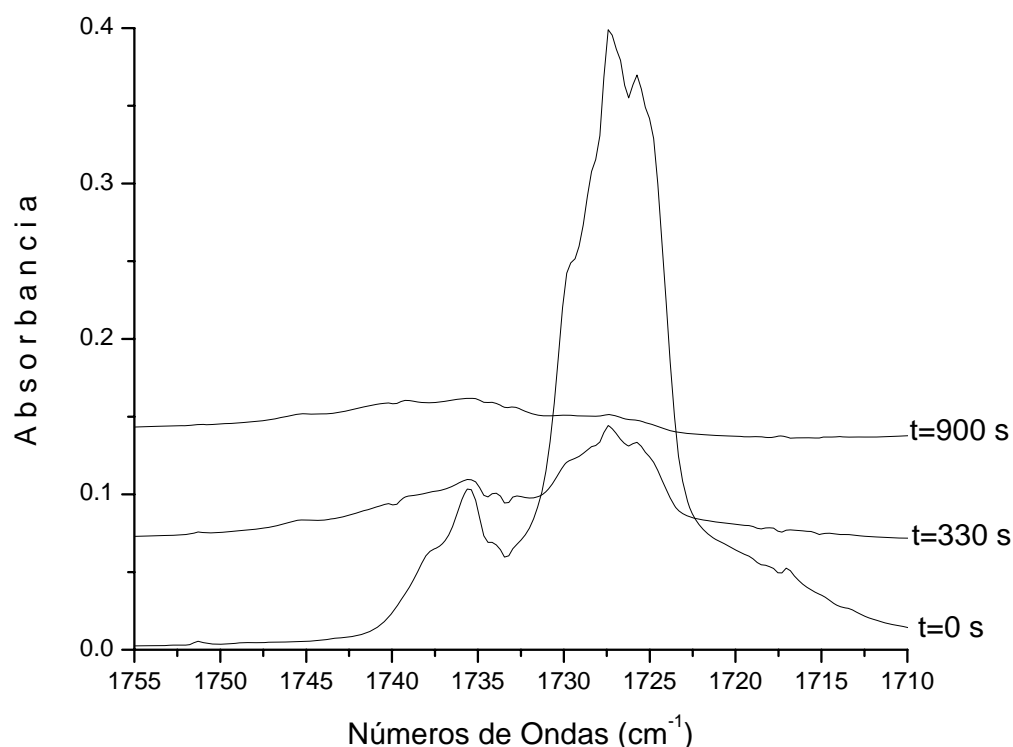


Figura 3.6. Espectro FTIR de una matriz de Ar conteniendo inicialmente γ -butirotiolactona a diferentes tiempos de irradiación en la región de $1755\text{-}1710$ cm^{-1}

La más intensa de estas nuevas absorciones aparece como una banda ancha centrada aproximadamente a 2130 cm^{-1} (véase la Figura 3.7), la cual muestra un rasgo complejo con varios picos estrechos superpuestos localizados a $2143,7$; $2137,1$; $2135,4$; $2131,2$, $2126,6$ y $2122,0\text{ cm}^{-1}$. Estas características se mantienen sin variaciones a lo largo de las diferentes etapas de la irradiación, como se observa en la Figura 3.7.

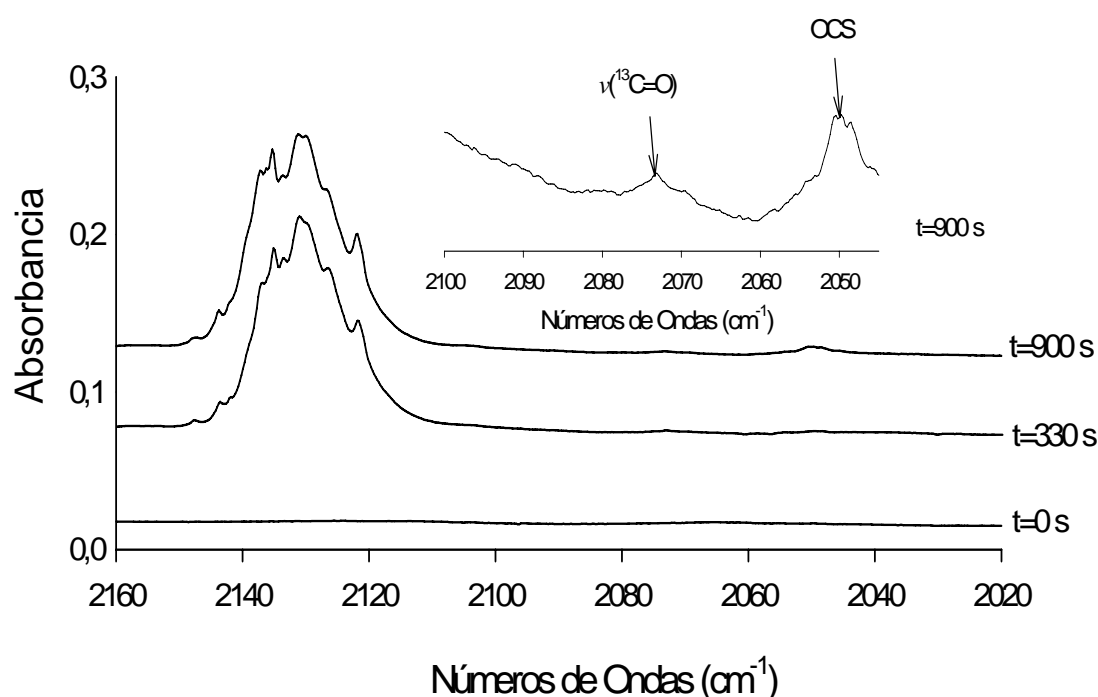


Figura 3.7. Espectro FTIR de una matriz de Ar conteniendo inicialmente γ -butirolactona a diferentes tiempos de irradiación en la región de $2160\text{-}2020\text{ cm}^{-1}$

En este punto, es de fundamental importancia distinguir si esta banda se debe al monóxido de carbono o una molécula de cetena. La distinción entre estas especies mediante el uso de la espectroscopia infrarroja es un problema difícil de resolver, porque ambos modos fundamentales $\nu(^{12}\text{C}=\text{O})$ se esperan como una absorción muy intensa, con valores de frecuencia muy similares. Para distinguir entre ellos, se propuso al igual que para la molécula analizada en el capítulo anterior, el análisis de las absorciones correspondiente a los satélites de $\nu(^{13}\text{C}=\text{O})$.³² En el espectro de la γ -butirotiolactona irradiada, se observa una banda satélite a $2073,4\text{ cm}^{-1}$, con una relación de intensidad más o menos cercana al 1% de la intensidad de las bandas en torno a 2131 cm^{-1} . Tan bajo valor de frecuencia para un estiramiento fundamental $\nu(^{13}\text{C}=\text{O})$ sugiere que se formó predominantemente una molécula de cetena. En principio la molécula analizada puede dar origen a tres especies cetena diferentes, las cuales serían, cetena ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$), metilcetena ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}$) y etilcetena ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{O}$). Para distinguir cuál de estas especie fue la que específicamente se formó, se realizó una comparación detallada entre los espectros de matriz de argón reportados para $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$,³³ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}$,³⁴ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{O}$.³⁵ Cabe señalar que el espectro reportado en la literatura para etilcetena proviene de la fotólisis de crotonaldehído en una matriz Ar, y sólo la absorción más intensa fue reportada. Varias otras bandas características que podrían ser en principio asignadas a estas especies, se manifiestan en el espectro de los productos del compuesto en estudio.

Para ayudar al análisis de los espectros de infrarrojo obtenidos después de la fotólisis se realizaron cálculos de frecuencia al nivel de aproximación B3LYP/aug-cc-pVTZ para estas tres especies cetenas y los correspondientes valores de frecuencia e intensidades calculadas se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Frecuencias e intensidades calculadas al nivel de B3LYP/aug-cc-pVTZ para las especies cetena, metilcetena y etilcetena.

Cetena		Metilcetena		Etilcetena	
ν [cm^{-1}]	I_{IR}^a	ν [cm^{-1}]	I_{IR}^a	ν [cm^{-1}]	I_{IR}^a
3271,7	(1)	3176,8	(1)	3171,9	(<1)
3179,9	(4)	3105,9	(2)	3094,6	(4)
2211,1	(100)	3069,5	(2)	3085,6	(5)
1412,2	(3)	3024,6	(5)	3058,2	(<1)
1170,8	(1)	2196,7	(100)	3024,1	(3)
990,3	(1)	1512,3	(1)	3015,9	(4)
593,7	(10)	1484,9	(1)	2193,0	(100)
549,3	(7)	1422,1	(2)	1504,7	(<1)
444,8	(<1)	1410,8	(<1)	1495,6	(1)
		1154,0	(<1)	1487,8	(<1)
		1083,5	(1)	1427,7	(<1)
		1060,3	(<1)	1411,6	(<1)
		900,4	(<1)	1347,5	(3)
		652,0	(<1)	1286,1	(<1)
		554,6	(6)	1159,8	(<1)
		516,2	(2)	1106,4	(1)
		211,5	(<1)	1085,7	(<1)
		147,1	(<1)	1009,7	(<1)
				885,1	(<1)
				779,6	(<1)
				632,9	(<1)
				580,9	(6)
				527,6	(<1)
				340,7	(<1)

Cetena		Metilcetena		Etilcetena	
ν [cm^{-1}]	I_{IR}^a	ν [cm^{-1}]	I_{IR}^a	ν [cm^{-1}]	I_{IR}^a
				267,8	(<1)
				182,1	(<1)
				72,6	(<1)

En paréntesis las intensidades relativas de las bandas normalizadas con la más intensa obtenida para cada una de las especies calculadas [100% = 678,97 Km/mol para la cetena; 718,531Km/mol para la metilcetena y 796,143Km/mol para la etilcetena].

En particular, los cálculos químico cuánticos estiman una disminución en la frecuencia correspondiente al $\nu(\text{C}=\text{O})$ a medida que se incrementa el tamaño del sustituyente alquilo, obteniéndose los valores de 2211, 2197 y 2193 cm^{-1} en la serie $\text{RHC}=\text{C}=\text{O}$, con $\text{R}=\text{H}$, CH_3 y CH_2CH_3 , respectivamente, y el desplazamiento calculado esperado para el modo $\nu(^{13}\text{C}=\text{O})$ es el mismo para todas las tres especies, con un valor de 11 cm^{-1} . Así, la absorción observada para el modo fundamental $\nu(^{13}\text{C}=\text{O})$ en la fotólisis de la especie en estudio a 2073,4 cm^{-1} aparece definitivamente a longitudes de onda más baja que la de la cetena (2080,4 cm^{-1})³² y metilcetena (2075,3 cm^{-1}).⁸ Por lo tanto, teniendo en cuenta no sólo las intensas absorciones cerca de 2131,2 cm^{-1} y su satélite en 2073,4 cm^{-1} , sino también las absorciones a 1410,3 y 1338,7 cm^{-1} que aparecieron después de la irradiación de la matriz, se llega a la conclusión de que un producto mayoritario es la molécula etilcetena, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{HC}=\text{C}=\text{O}$. Las intensidades integradas de estas bandas en función del tiempo de irradiación presentan un perfil similar, creciendo continuamente, con la fotólisis, como se muestra en la Figura 3.8.

Para las especies cetena, se espera una banda moderadamente fuerte asociada con el modo de vibración flexión fuera del plano [$\delta(\text{C}-\text{H})$] en la región de 600-500 cm^{-1} . El espectro infrarrojo de la γ -butirotiolactona fotolizada muestra la evolución

de una banda a $541,5\text{ cm}^{-1}$, que además concuerda razonablemente con el valor calculado al nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ para la etilcetena (581 cm^{-1}). En base a los cálculos químicos cuánticos, las bandas a $1449,4$; $1439,1$; $1391,1$; $1140,7$ y 954 cm^{-1} , pueden ser tentativamente también asignadas a la molécula de etilcetena como se muestra en la Tabla 3.6 donde se listan todas las asignaciones propuestas.

En el espectro IR también se observan pequeñas cantidades de tioformaldehído, $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$, incluso en tiempos de irradiación muy cortos, como se sugiere principalmente por el desarrollo de la absorción a 995 cm^{-1} , ya que la zona de 1050 donde se esperaría observar otra señal característica de este compuesto, coincide con señales propias de la butirotiolactona. Un tercer canal de fotodisociación se abre a lo largo de la irradiación. Así, después de 330 s de irradiación UV-Vis, la presencia de una banda moderadamente intensa a $2049,9\text{ cm}^{-1}$ indica la formación de OCS, como se puede observar en la Figura 3.7. En este punto, los canales de disociación responsable de la formación de pequeñas cantidades de estas moléculas aún son desconocidos.

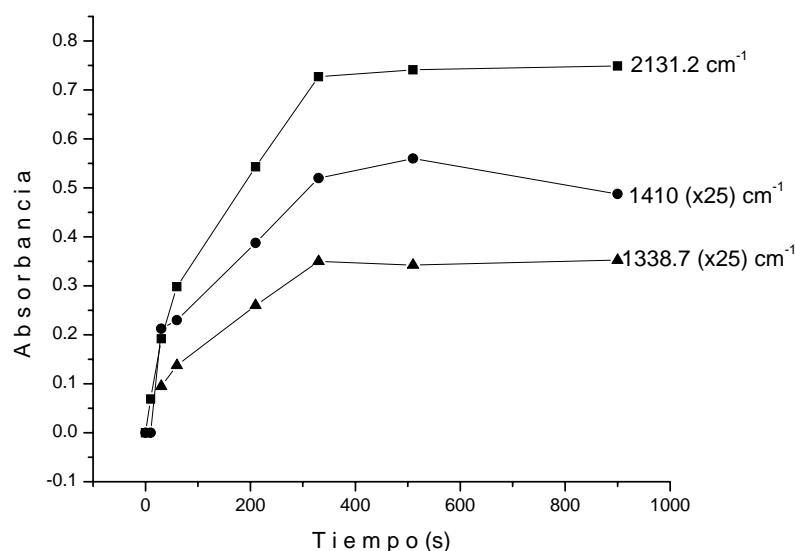


Figura 3.8. Gráfico de las intensidades de algunas de las bandas tentativamente asignadas a la etilcetena en función del tiempo de irradiación.

Tabla 3.6. Números de ondas, intensidades y asignaciones de las absorciones IR que aparecen después de 900 segundos de irradiación UV-Vis de amplio espectro de *γ*-butirotiolactona aislada en una matriz de Ar.

IR		Asignación		Números de Ondas reportado previamente/ valor calculado ^a
ν [cm ⁻¹]	I	Molécula	Modo Vibracional	
3502,1	0,017	CH ₃ CH ₂ HC=C=O	$\nu(\text{C=O})+\delta(\text{CH}_3)$	2131,2+1410,3= 3541,5
3074,3	0,01	CH ₃ CH ₂ HC=C=O	$\nu(\text{C-H})$	3172
2964,0	0,018	CH ₃ CH ₂ HC=C=O	$\nu(\text{CH}_3)$	2966 ³⁶
2940,3	0,01	CH ₃ CH ₂ HC=C=O	$\nu(\text{CH}_3)$	3095 3086
2864,1	0,03	CH ₃ CH ₂ HC=C=O	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3058 3015
2135,4 ^b	0,72	CH ₃ CH ₂ HC=C=O	$\nu(\text{C=O})$	2124 ³⁵
2131,2 ^b	0,75			
2073,4	<0,01	CH ₃ CH ₂ HC=C=O	$\nu(^{13}\text{C=O})$	-
2049,9	0,038	OCS	$\nu(\text{C=O})$	2049,6 ^{37,38}
1449,4	<0,01	CH ₃ CH ₂ HC=C=O	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1505
1439,1	0,015	CH ₃ CH ₂ HC=C=O	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1496
1410,3	0,021	CH ₃ CH ₂ HC=C=O	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	1488
1391,1	<0,01	CH ₃ CH ₂ HC=C=O	$\nu(\text{C=C})$	1428
1338,7	0,016	CH ₃ CH ₂ HC=C=O	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	1348
1140,7	0,059	CH ₃ CH ₂ HC=C=O	$\nu(\text{C-C})$	1106
997,4 996,0 994,9 993,2	0,063	H ₂ C=S	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH}_2)$	991,0 ³⁹ 990,2 ³⁹
954,6	0,243	CH ₃ CH ₂ HC=C=O	$\nu(\text{C-C})$	1010

IR		Asignación		Números de Ondas reportado previamente/ valor calculado ^a
ν [cm ⁻¹]	I	Molécula	Modo Vibracional	
541,5	0,024	CH ₃ CH ₂ HC=C=O	δ_{oop} (C-H)	581

^a Tentativamente asignadas con los cálculos B3LYP/aug-cc-pVTZ. ^b Banda ancha con una característica compleja (ver Figura 3.8) con bandas solapadas a 2147,8 (0.014), 2143,7 (0.06), 2126,6 (0.47), 2122,0 (0.47), intensidades relativas entre paréntesis.

3.7. Resumen

Se obtuvo la curva de energía potencial de la γ -butirotiolactona encontrándose dos mínimos correspondientes a estructuras enantioméricas. Asimismo se calculó la energía de tensión de la molécula por varios métodos de cálculos con distintas bases dentro del esquema s-homodesmótico, encontrándose un valor de 3,84 kcal/mol. Por otro lado con el uso de espectroscopía fotoelectrónica He I y cálculos químicos cuánticos se determinó que los dos primeros valores de energías de ionización, corresponden a los pares de electrones libres de los heteroátomos de la molécula. Además se estudió el comportamiento fotoquímico de la molécula aislada en una matriz de Ar, encontrándose la etilcetena como producto mayoritario del proceso de fotólisis.

REFERENCIAS

- (1) Huisgen, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 297.
- (2) Alonso, J. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 12, 577.
- (3) Harder, H.; Lesarri, A. G.; Alonso, J. L.; Dreizler, H. *Z.Naturforsch.* **1992**, 47A, 588.

- (4) Ringer, A. L.; Magers, D. H. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 2533.
- (5) Alonso, J. L.; Lopez, J. C.; Mata, F. *Z. Naturforsch.* **1981**, 37A, 129.
- (6) Zeiger, D. N.; Liebman, J. F. *J. Mol. Struct.* **2000**, 556, 83.
- (7) Zhao, M.; Gimarc, B. M. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4023.
- (8) Dugarte, N. Y.; Erben, M. F.; Romano, R. M.; Boese, R.; Ge, M.-F.; Li, Y.; Della Védova, C. O. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 3662.
- (9) Bach, R. D.; Dmitrenko, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4598.
- (10) Pitzer, K. S.; Donath, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3213.
- (11) Wiberg, K. B.; Bonneville, G.; Dempsey, R. *Isr. J. Chem.* **1983**, 23, 85.
- (12) Johnson, R. P.; Daoust, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 362.
- (13) Daoust, K. J.; Hernandez, S. M.; Konrad, K. M.; Mackie, I. D.; Winstanley, J.; Johnson, R. P. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5708.
- (14) Stirling, C. J. M. *Tetrahedron* **1985**, 41, 1613.
- (15) Bachrach, S. M. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 2466.

- (16) Kenneth, B. W. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1986**, 25, 312.

- (17) Saiyasombat, W.; Molloy, R.; Nicholson, T. M.; Johnson, A. F.; Ward, I. M.; Poshyachinda, S. *Polymer* **1998**, 39, 5581.

- (18) Della Védova, C. O.; Romano, R. M.; Oberhammer, H. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5395.

- (19) Nagy, P. I.; Tejada, F. R.; Sarver, J. G.; Messer Jr., W. *S. J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 10173

- (20) El-Assar, A. M. M.; Nash, C. P.; Ingraham, L. L. *Biochem.* **1982**, 21, 1972.

- (21) Hilal, R.; El-Aaser, A. M. *Biophys. Chem.* **1985**, 22, 145.

- (22) Jinno, M.; Watanabe, I.; Yokoyama, Y.; Ikeda, S. *Bull. Chem. Soc. Jn* **1977**, 50, 597.

- (23) Pan, J. F.; Huang, W.; Chin, W. S.; Huang, H. H.; Mok, C. Y. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, 88-91, 91.

- (24) Chin, W. S.; Xu, Z. P.; Mok, C. Y.; Huang, H. H.; Mutoh, H.; Masuda, S. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **1998**, 88-91, 97.

- (25) Geronés, M.; Downs, A. J.; Erben, M. F.; Ge, M.; Romano, R. M.; Yao, L.; Della Védova, C. O. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 5947.

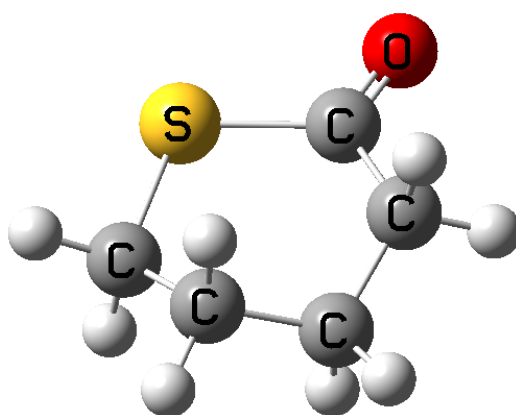
- (26) Erben, M. F.; Della Védova, C. O. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3740.

- (27) Nagata, S.; Yamabe, T.; Fukui, K. *J. Phys. Chem.* **2002**, 79, 2335.
- (28) NIST; Mass; Spec; Data; Center, S. E. S. "*Evaluated Infrared Reference Spectra*" by *Coblentz Society, Inc.*; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg
<http://webbook.nist.gov>, 2003.
- (29) Lere-Porte, J.-P.; Galsomias, J.; Petrissans, J. *J. C. R. Acad. Sci.* **1984**, 299 II, 159.
- (30) Seth-Paul, W. A. *J. Mol. Struct.*, 3, 403.
- (31) Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. New York, 1945.
- (32) Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 7235.
- (33) Moore, C. B.; George, C. P. *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2816.
- (34) Harrison, J. A.; Frei, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 12142.
- (35) Johnstone, D. E.; Sodeau, J. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, 88, 409
- (36) Winter, P. R.; Rowland, B.; Hess, W. P.; Radziszewski, J. G.; Nimlos, M. R.; Ellison, G. B. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, 102, 3238.

- (37) Hawkins, M.; Almond, M. J.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 3326.
- (38) Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 7179.
- (39) Clouthier, D. J.; Vollmer, J. M. *J. Mol. Struct.* **1995**, 354, 49.

CAPÍTULO 4

δ - Valerotirolactona



4.1. *Introducción*

Siguiendo con el propósito planteado de estudiar como se ve afectada la conformación molecular de especies tiolactonas a medida que se incrementa el número de átomos de carbono en el anillo, se sintetizó la especie de seis miembros en el anillo, tetrahidro-tiopiran-2-ona (δ -valerotirolactona). En el presente capítulo se describen los espectros de masa, RMN, IR y Raman, además se reporta el patrón de difracción de rayos X (medido usando el método de cristalización in situ, asistida con láser). También se detalla el espectro fotoelectrónico en fase gaseosa cuyos resultados fueron complementados mediante el uso de cálculos químicos cuánticos al nivel de B3LYP, MP2 y OVGF, empleando como conjunto de bases 6-311++G(d,p) y aug-cc-pVTZ.

Finalmente, se determinó la energía de tensión dentro del modelo s-homodesmótico.

4.2. Preparación de la muestra

La δ -valerotirolactona fue preparada usando 2,6 mmol de tetratiomolibdato de benciltriethylamonio $[(\text{PhCH}_2\text{Net}_3)_2\text{MoS}_4]$ como reactivo de transferencia de azufre junto con 2,4 mmol de cloruro de 5-bromovalerilo $[\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{O})\text{Cl}]$, la síntesis se realizó a -10°C usando cloroformo como solvente durante 7 horas tal y como fue previamente reportado por Bhar y colaboradores.¹ La identidad y pureza de la muestra de la sustancia se determinó por medio del espectro IR, por GC-MS comparando los resultados con los datos reportados en la bibliografía.¹

4.3. Análisis espectroscópicos

4.3.1 Espectro de masas

Para comprobar la pureza de la muestra una de las técnicas empleadas fue la cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas. El cromatograma de gases y el espectro de masas se muestran en la Figura 4.1. En el cromatograma se observa un único pico con un tiempo de retención de 11,60 min para las condiciones de elusión empleadas, detalladas en el Apéndice II. Además, en el espectro de masas puede observarse la presencia de un ion con una relación $m/z = 116$, que coincide con el peso molecular de la valerotirolactona. El fragmento iónico de mayor relación m/z (88) que se observa en el espectro estaría relacionado con la descarbonilación de la molécula. El pico base tiene una relación $m/z = 60$ y podría deberse a la formación del fragmento OCS^+ , ó a la formación del fragmento $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$. Al

comparar el espectro de la molécula en estudio con el patrón de fragmentación resultante para sus isómeros con el azufre en posición γ [dihidro-2H-tiopiran-3(4H)-ona] y en posición β [tetrahydro-4H-tiopiran-4-ona]² igualmente se observa el ion con relación $m/z = 60$, que en el caso del isómero γ corresponde también al pico base y podría ser asignado al fragmento $\text{CH}_2\text{SCH}_2^+$ y en el isómero β al $\text{SCH}_2\text{CH}_2^+$ y no al fragmento OCS^+ , debido a que en estos dos compuestos el átomo de azufre no se encuentra directamente unido al carbono carbonílico. Este hecho permite suponer que el ion que mayoritariamente se forma en la molécula en estudio corresponde al $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2^*$.

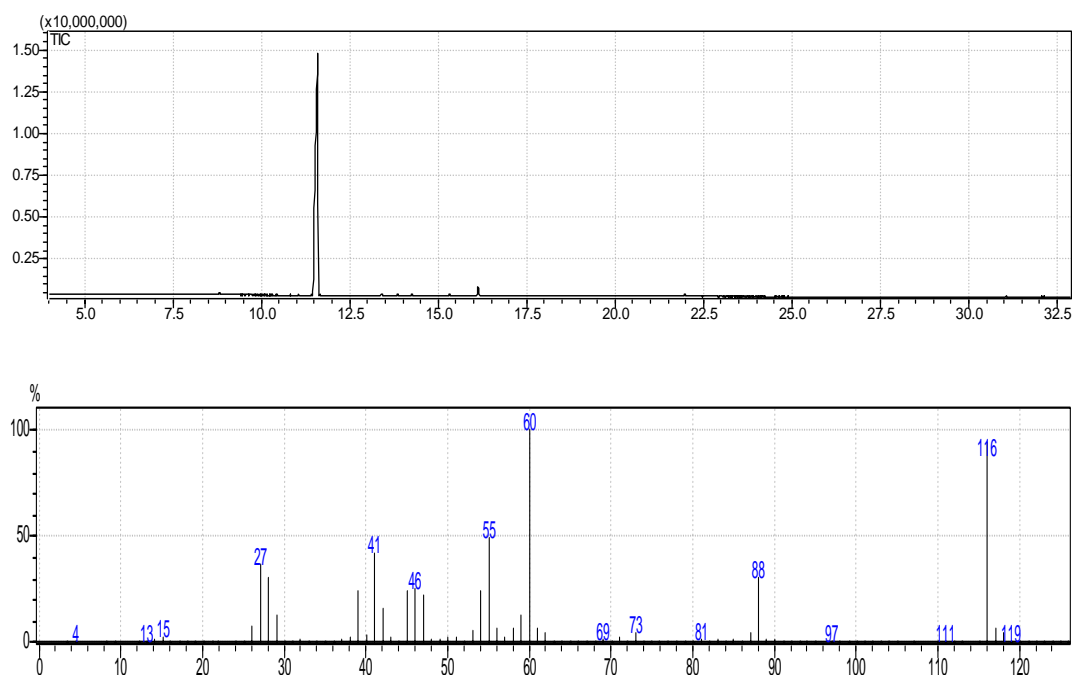


Figura 4.1. (superior) Cromatograma de Gas de la δ -valerotirolactona ,
(inferior) Espectro de Masa de la δ -valerotirolactona.

4.3.2. Espectros RMN

Los espectros RMN ^1H y ^{13}C medidos en CDCl_3 se muestran en la figura 4.2 junto con la asignación correspondiente a las señales observadas. En el espectro de ^1H -RMN se observan sólo 3 señales, dos de las cuales corresponden a tripletes y la otra a un multiplete; el triplete desplazado a campo más bajo $\delta = 3,0 - 3,36$ ppm, fue asignado a los protones del metileno unido al átomo de azufre, el triplete encontrado entre $\delta = 2,5 - 2,85$ ppm corresponde a los protones del carbono unido al carbono carbonílico y finalmente el multiplete observado entre $1,80 - 2,21$ ppm corresponde a los metilenos intermedios, que a pesar de que no son químicamente equivalentes, el entorno de los mismos no afecta significativamente a los núcleos para producir un gran desplazamiento entre ellos.

En el espectro de ^{13}C -RMN se observan como era de esperarse 5 señales, los desplazamientos químicos de las mismas concuerdan con la hibridación y entorno químico de los átomos involucrados.

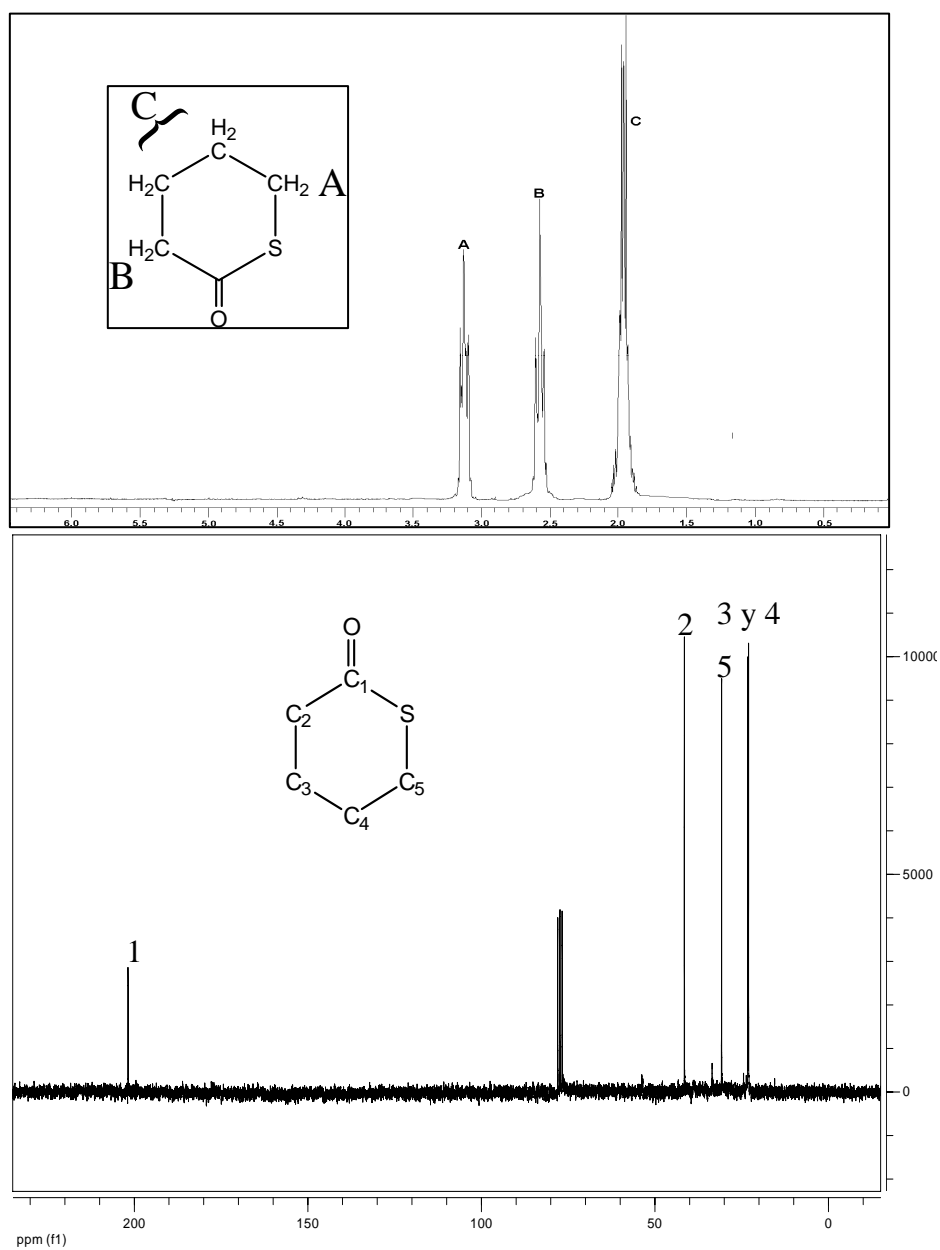


Figura 4.2 . Espectros de la valerolactona: (superior) ^1H -RMN.
(inferior) ^{13}C -RMN.

4.3.3. Espectros vibracionales

Los espectros de IR y Raman de la δ -valerotirolactona han sido medidos en fase líquida y son mostrados en la Figura 4.3 y los resultados provenientes de los cálculos teóricos fueron usados para asignar las bandas más intensas observadas en los espectros vibracionales encontrándose una buena reproducción con los datos experimentales. La banda más intensa en el espectro IR corresponde al modo fundamental ν C=O (1664 cm^{-1}) y en el espectro Raman correspondería al estiramiento ν CH₂ (2928 cm^{-1}), también son muy claras las bandas correspondientes al estiramiento del carbono carbonílico con el heteroátomo y su carbono vecino antisimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2\text{-C-S})$ a 1069 cm^{-1} y simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2\text{-C-S})$ a 601 cm^{-1} en el espectro IR.

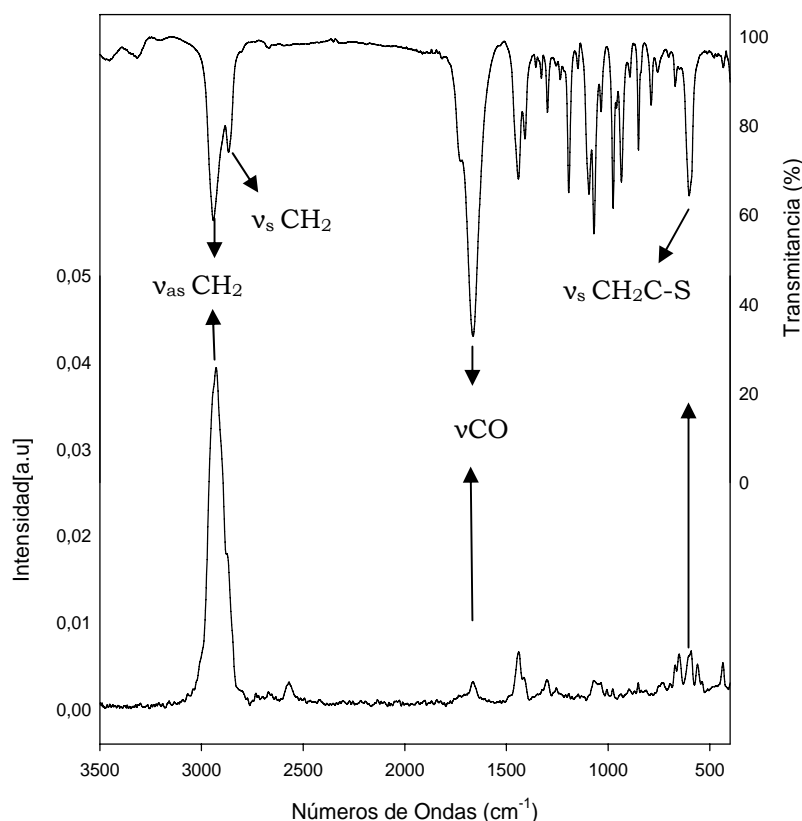


Figura 4.3. Espectros de la δ -valerotirolactona (superior) FTIR (inferior) FT-Raman.

4.3.4. Espectro fotoelectrónico He I

El espectro fotoelectrónico de la δ -valerotirolactona es presentado en la Figura 4.4. Las energías de ionización observadas experimentalmente (EI en eV), las energías de ionización calculadas al nivel OVGF/6-311++G(d,p) (Ev en eV), los orbitales moleculares y los caracteres son listados en la Tabla 4.1.

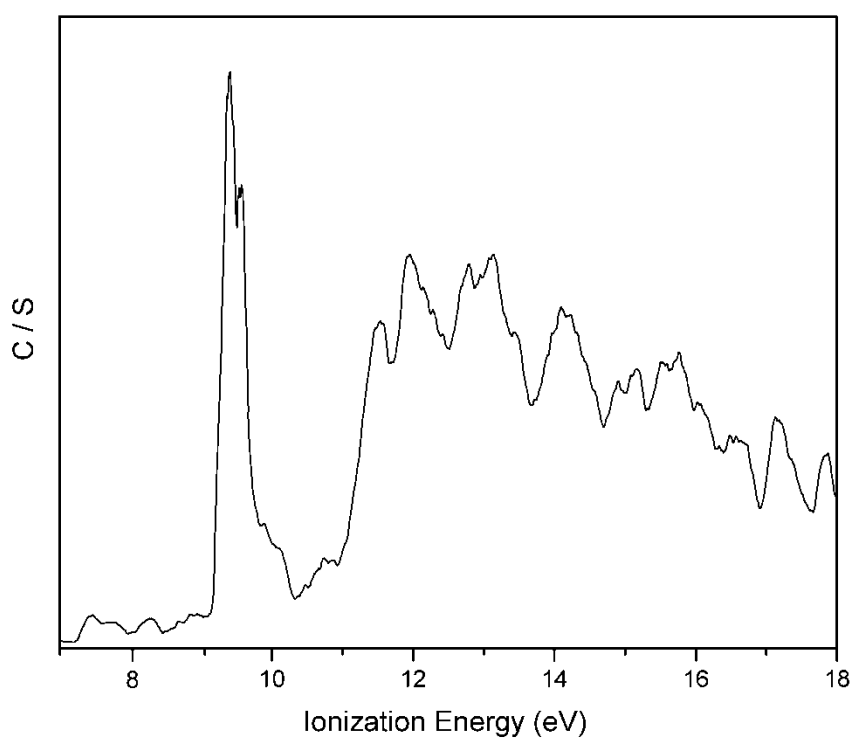


Figura 4.4. Espectro fotoelectrónico de δ -valerotirolactona en fase gaseosa.

Tabla 4.1. Energías de ionización (EI) experimentales (eV) y calculadas (Ev en eV) al nivel de aproximación OVGF/6-311++G(d,p), conjuntamente con los caracteres de los orbitales moleculares para la δ -valerotirolactona

EI (eV)	Ev (eV)^(a)	OM	Caracteres
9,35	9,01	(31)	n _S
9,50	9,57	(30)	n _O
11,53	11,29	(29)	$\pi_{C=O}$
11,96	12,23	(28, 27)	σ_{C4-Hs}
	12,31		
12,79	12,94	(26,25)	σ_{C3-Hs}
13,13	13,19		
14,14	14,31	(24,23)	σ_{C5-Hs}
14,89	14,73		
15,16	15,27	(22,21)	σ_{C2-Hs}
	15,46		

^a Geometría molecular optimizada al nivel B3LYP/6-311++G(d,p).

Dos bandas aparecen solapadas a 9,35 y 9,50 eV; sus estrechos y agudos contornos como ya ha sido descrito anteriormente son característicos de una ionización esencialmente de orbitales moleculares no enlazantes, lo que sugiere que estas bandas son asociadas principalmente con la ionización de los pares de electrones libres del azufre y del oxígeno (n_S, n_O) del grupo –SC(O)–, respectivamente. Este hecho está de acuerdo con los resultados de los cálculos ab initio con respecto al ordenamiento de los orbitales, como se muestra en la Tabla 4.1 y también con los resultados obtenidos para las moléculas estudiadas en el los

capítulos anteriores, sus análogos más pequeños. Para la primera banda (ns), el valor observado para la ionización vertical (9,35 eV) muestra un acuerdo aceptable con el valor de 9,44 eV predicho teóricamente mediante la aproximación ROVGF/6-311++G(d,p) y la energía de ionización adiabática derivada del método de cálculo UB3LYP/6-311++G(d,p) es de 8,92 eV.

Entre la segunda y la tercera banda hay una gran separación, teniendo esta última una energía de ionización de 11,53 eV. Los cálculos predicen que esta tercera banda está asociada con un proceso de ionización del orbital $\pi_{C=O}$, como se puede apreciar en la Figura 4.5. A mayores energías, aparecen un grupo de bandas solapadas entre 12 y 16 eV, las cuales pueden ser asignadas a las ionizaciones de los orbitales σ_{CH_2} , como ha sido predicho por los cálculos.

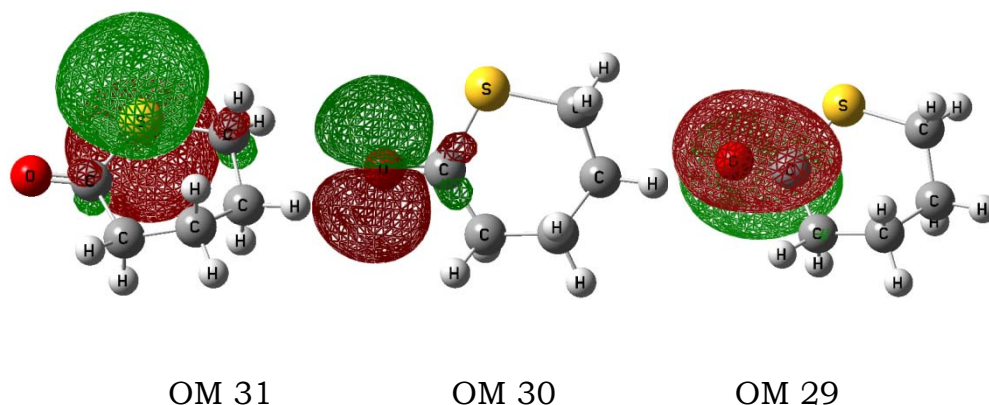


Figura 4.5. Representación gráfica de los tres HOMOs (orbitales moleculares ocupados de más alta energía) de la δ -valerotirolactona

Además se realizaron cálculos al nivel (UB3LYP/6-311++G**) con el fin de analizar la naturaleza del catión formado en el primer proceso de ionización. Los resultados demuestran que las cargas atómicas están en su mayoría deslocalizadas en toda la molécula, con una fracción apreciable localizada sobre el grupo –SC(O)–, tal como es listado en la Tabla 4.2.

La geometría molecular (C_1) del ciclo es conservada después de la ionización, siendo la longitud del enlace C6–S más larga por 0,29 Å y el doble enlace 0,04 Å más corto en el estado catiónico.

Table 4.2. Cargas atómicas de Mulliken para la molécula neutra y la forma radical catiónica de la δ -valerotirolactona, calculadas al nivel UB3LYP/6-311++G(d,p)

	Átomos ^(a)								CAT ^(b)
	C2	C3	C4	C5	C6	S	O	H (av)	
C₄H₈C(O)S	-0,320	-0,338	-0,161	-0,303	-0,045	0,032	-0,231	0,170	0
C₄H₈C(O)S⁺	-0,344	-0,396	-0,341	-0,300	0,053	0,487	-0,041	0,235	+1
$\Delta q^{(c)}$	-0,024	-0,058	-0,18	0,003	0,098	0,455	0,19	0,065	+1

^(a) Ver la Figura 4.8 para la numeración de los átomos, ^(b) Cargas atómicas totales, ^(c) $\Delta q = q(\text{C}_4\text{H}_8\text{C(O)S}^+) - q(\text{C}_4\text{H}_8\text{C(O)S})$.

4.4. Estructura cristalina

Ya que la muestra obtenida es líquida a temperatura ambiente, usando la técnica de cristalización in situ asistida con láser desarrollada en Essen,³ se obtuvo un monocristal de 0,3 mm de diámetro a una temperatura de 188 K. El compuesto cristaliza en el sistema triclinico adoptando el grupo espacial $P \bar{1}$, con las siguientes dimensiones de celda $a = 6,6573(1)$ Å, $b = 6,9608(1)$ Å, c

$= 7,2829(1) \text{ \AA}$, $a = 73,188(1)^\circ$, $\beta = 77,789(1)^\circ$, $\gamma = 62,946(1)$ y $Z = 2$. En el Apéndice I se detalla el método de análisis y refinamiento estructural empleado, también se muestra en formato de tablas las coordenadas atómicas, los coeficientes de desplazamiento isotrópicos equivalentes y los coeficientes de desplazamiento anisotrópico obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura de la δ -valerotirolactona.

En la Figura 4.6 se muestra una vista general del empaquetamiento cristalino a lo largo del plano bc y en la Figura 4.7 se representa la estructura de la molécula junto con la numeración atómica utilizada

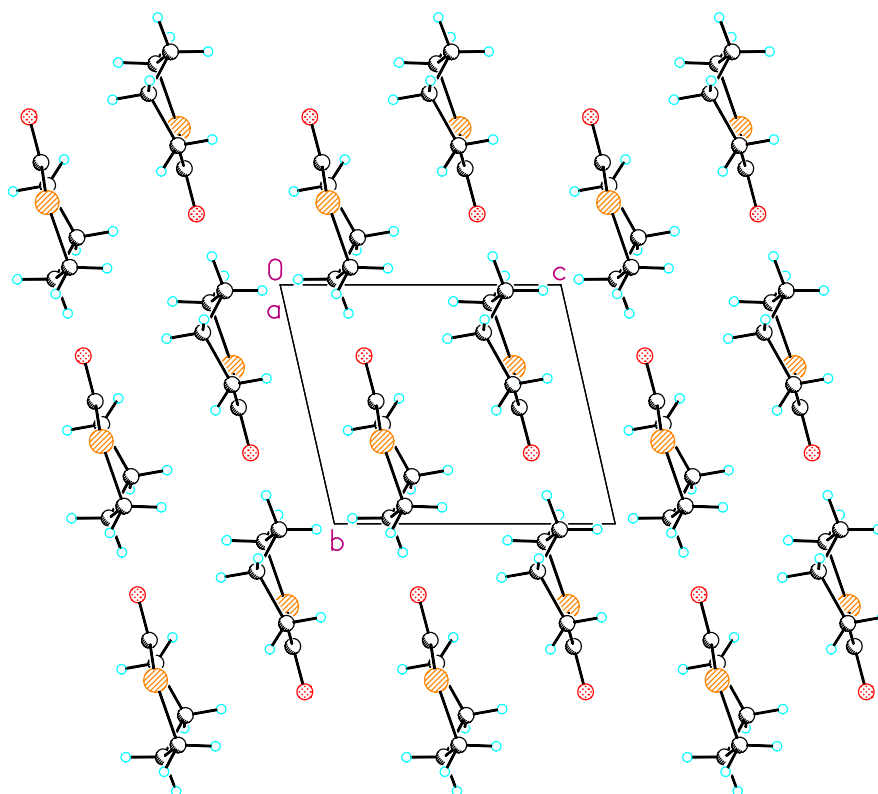


Figura 4.6. Ilustración estereoscópica del empaquetamiento cristalino de δ -valerotirolactona a 188 K.

En la celda unidad las moléculas están ordenadas formando dos cadenas paralelas con los átomos de oxígeno en dirección opuesta, separadas por una distancia de 2,65 Å; la distancia entre moléculas en una cadena es de 2,56 Å. Las interacciones moleculares entre moléculas de una misma cadena y de la cadena vecina están dadas principalmente por contactos O···H, en ambos casos los hidrógenos involucrados están unidos al átomo de carbono enlazado al azufre.

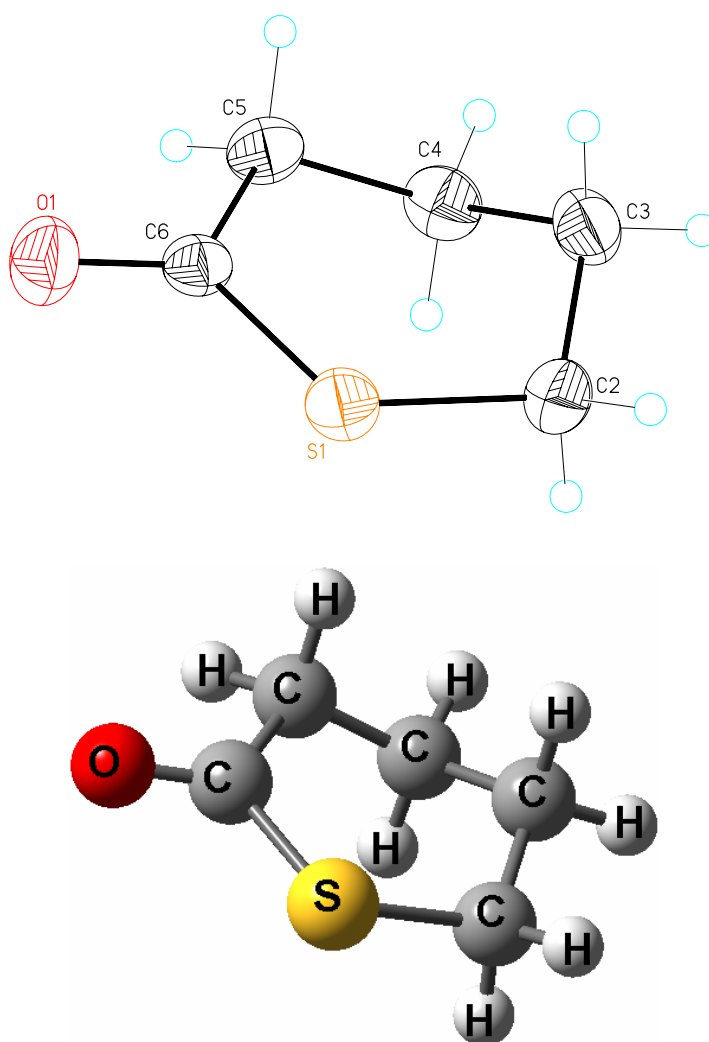


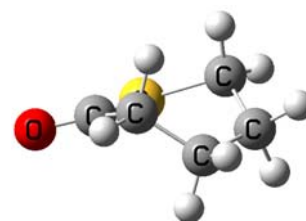
Figura 4.7. Conformación adoptada por la δ -valerotirolactona en su forma cristalina (superior) estructura obtenida por difracción de rayos X, con la numeración atómica utilizada. (inferior) estructura calculada.

Claramente se puede notar que la molécula cristaliza en una conformación semi-silla; esta conformación coincide con el conformero más estable determinado por espectroscopía de microondas para su homólogo oxigenado valerolactona.⁴

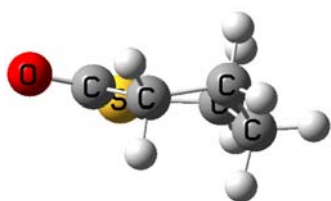
La Tabla 4.3 incluye los principales parámetros geométricos derivados del refinamiento de la estructura, así como aquellos obtenidos de los cálculos químicos cuánticos. Cabe destacar que mediante el uso de cálculos teóricos se encontraron tres conformaciones de mínima energía. La conformación más estable corresponde a una estructura del tipo semi-silla, hallándose en dos formas enantioméricas energéticamente equivalentes. La tercera conformación, 1,56 kcal/mol menos estable que la anterior, corresponde a la forma del tipo bote, dichas conformaciones se muestran en la Figura 4.8.



Ángulo diedro φ (C3C4-C5C6) = -54°



Ángulo diedro φ (C3C4-C5C6) = 64°



Ángulo diedro φ (C3C4-C5C6) = 54°

Figura 4.8. Conformaciones de mínima energía encontradas para la δ -valerolactona. (Ver Figura 4.7. para la numeración de los átomos)

En un buen acuerdo con la estructura determinada experimentalmente, los cálculos químicos cuánticos predicen una geometría molecular C_1 y la conformación con ángulo diedro φ (C3C4-C5C6) = -54° es coincidente con el patrón de difracción de rayos X. En general los resultados de los dos métodos utilizados en este trabajo para calcular ángulos y longitudes de enlace, concuerdan con los valores obtenidos por el análisis de rayos X. Ambos métodos son poco exitosos al reproducir las longitudes de enlace alrededor del átomo de azufre, así pues incluso con la base aug-cc-pVTZ, el método B3LYP sobreestima los enlaces S-C (por encima de 0,02 Å para el enlace S-C2 y 0,03 Å para el enlace S-C6). Mientras estos enlaces son mejor descritos por el método MP2 con la base modesta 6-311++G(d,p), este método falla en la reproducción del doble enlace C=O y en los parámetros del ángulo de enlace $\angle O=C-C$, los cuales están calculados 0,01 Å más largo y $0,7^\circ$ más pequeño, respectivamente que los valores determinados experimentalmente. Considerando que la estructura en fase gaseosa puede ser aproximada a la geometría molecular optimizada (en vacío), efectos relevantes de empaquetamiento en la δ -valerotirolactona sólida parecen estar ausentes.

Tabla 4.3. Parámetros geométricos experimentales y calculados para la δ -valerotirolactona

Parámetros geométricos ^(a)	Rayos X ^(b)	B3LYP		MP2
		6-311++G(d,p)	aug-cc-pVTZ	6-311++G(d,p)
r C6-S	1,7681(8)	1,8044	1,7980	1,7851
r C2-S	1,8230(9)	1,8511	1,8454	1,8248
r O-C6	1,2048(10)	1,2057	1,2049	1,2155
r C2-C3	1,5111(14)	1,5234	1,5200	1,5210
r C3-C4	1,5201(13)	1,5307	1,5271	1,5263
r C4-C5	1,5215(12)	1,5318	1,5281	1,5274
r C5-C6	1,5100(12)	1,5206	1,5168	1,5189
\angle C6-S-C2	106,80(4)	106,00	106,30	105,36
\angle C3-C2-S	113,33(6)	114,54	114,58	114,26
\angle C2-C3-C4	111,18(8)	111,99	112,03	111,02
\angle C3-C4-C5	111,83(8)	112,48	112,50	111,46
\angle C6-C5-C4	117,26(7)	117,52	117,53	116,84
\angle O-C6-C5	122,25(8)	122,18	122,18	121,55
\angle O-C6-S	116,47(7)	117,36	117,44	117,68
\angle C5-C6-S	121,19(6)	120,30	120,25	120,58

^a Ver Figura 4.8 para la numeración de los átomos. ^b Valores de incertidumbre σ

4.5. Energía de tensión

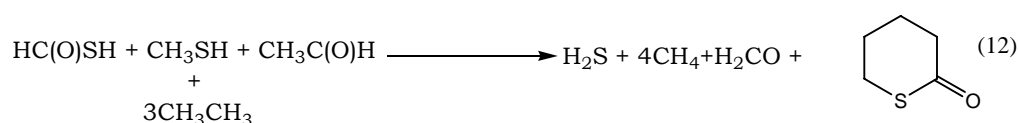
La evaluación de la tensión anular en los compuestos de anillo pequeño sigue siendo un tema de gran interés para el químico orgánico. Una estimación precisa del efecto que tiene la tensión anular sobre la reactividad química y la energía del estado fundamental puede ser un tópico muy importante para el químico sintético.⁵ Poliésteres alifáticos preparados por la polimerización de apertura de anillo de lactonas, son polímeros versátiles con buenas propiedades mecánicas.⁶ Las lactonas son muy reactivas y fácilmente se convierten en sus homólogos lineales, sin embargo unas pocas lactonas polimerizan espontáneamente mientras que la mayoría lo hace en presencia de catalizadores o iniciadores. Estudios previos de lactonas sin sustituyentes con diferentes tamaños de anillo muestran que todas ellas polimerizan excepto la γ -butirolactona,⁷⁻¹⁰ la cual está justo al borde de la polimerizabilidad. Los resultados generales indican que la falta de polimerizabilidad de la γ -butirolactona puede atribuirse a la baja tensión del anillo, lo que implica mucho menos distorsión geométrica en el grupo éster que en la δ -valerolactona y la notable estabilidad de las conformaciones enrolladas en compuestos modelo de poli-4-hidroxibutirato.⁶

La comprensión detallada de los factores que afectan la apertura del anillo en los procesos de polimerización de los ésteres cíclicos es el punto de partida para el desarrollo de propiedades poliméricas requeridas para las distintas aplicaciones de interés.¹¹ Los principales factores a considerar son el tamaño del anillo, la tensión del anillo, la naturaleza y el alcance de la sustitución en el anillo, la funcionalidad dentro del anillo, etc. De estos factores la tensión anular es particularmente importante. Los cálculos de energía de tensión proporcionan información valiosa acerca de la

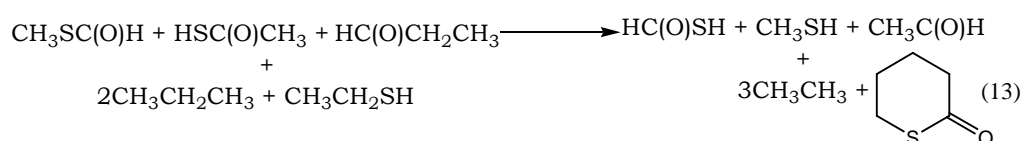
tensión anular relativa en compuestos orgánicos, aún cuando las magnitudes absolutas obtenidas son inciertas debido a las suposiciones hechas en el método y el proceso de cálculo.¹¹

Las reacciones formales necesarias para el cálculo de la energía de tensión para δ -valerotirolactona dentro del modelo s-homodesmótico se dan en las ecuaciones 12-14.

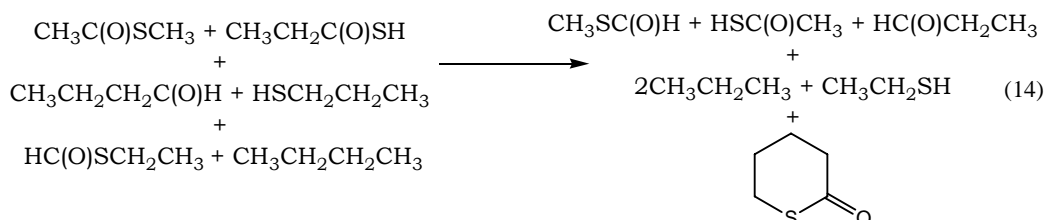
Reacción Isodésmica::



Reacción Homodesmótica:



Reacción Hiperhomodesmótica:



Las energías de tensión convencional determinadas con los métodos B3LYP y MP2 incluyendo las correcciones del punto cero son listadas en la Tabla 4.4 mostrada a continuación.

Tabla 4.4. Energías de tensión (kcal/mol) para la δ -valerotirolactona determinadas usando los niveles de aproximación B3LYP y MP2

	B3LYP	MP2
	6-311++G(d,p)	6-311++G(d,p)
Isodésmico	-5,96	-13,68
Homodesmótico	5,06	6,02
Hiperhomodesmótico	4,85	7,54

Como ya fue explicado en los capítulos anteriores los esquemas que mejor describen la tensión anular de esta clase de compuestos cíclicos son el homodesmótico y el hiperhomodesmótico¹² y que el método B3LYP subestima la energía de tensión de los mismos. En base a esto se tiene que el valor de la energía de tensión de la δ -valerotirolactona calculado al nivel de MP2/6-311++G(d,p) es 7,54 kcal mol⁻¹, este valor es mucho más alto que el encontrado para el ciclohexano¹³ 0,6 kcal mol⁻¹ (la molécula básica para una especie cíclica de 6 miembros) y para la ciclohexanona⁵ 3,7 kcal mol⁻¹, sin embargo es menor que el de su análogo oxigenado δ -valerolactona,⁵ que tiene una energía de tensión de 10,2 kcal mol⁻¹. Este comportamiento esta de acuerdo con la tendencia discutida en los capítulos previos, donde se menciona que el hecho de introducir un grupo carbonilo en una especie cíclica no afecta significativamente la energía de tensión y que lo contrario sucede al sustituir un grupo metileno por un oxígeno. Así, la tendencia de la energía de tensión para las especies de 6 miembros relacionadas con la molécula en estudio es δ -valerolactona > δ -valerotirolactona > ciclohexanona > ciclohexano.

4.6. Resumen

Se midieron los espectros de masas y RMN y se asignaron las señales observadas. Asimismo se obtuvieron los espectros FTIR y FT-Raman asignándose las bandas más características de la molécula. Además mediante espectroscopía fotoelectrónica He I y cálculos químicos cuánticos se determinó que los dos primeros valores de energías de ionización están vinculados con los pares de electrones libres de los heteroátomos de la molécula. También se reportó el patrón de difracción de rayos X encontrándose que la molécula cristaliza en una conformación semi-silla y finalmente se obtuvo el valor de energía de tensión de la molécula el cual corresponde a 7,54 kcal mol⁻¹ al nivel de MP2/6-311++G(d,p) en el esquema hiperhomodesmótico.

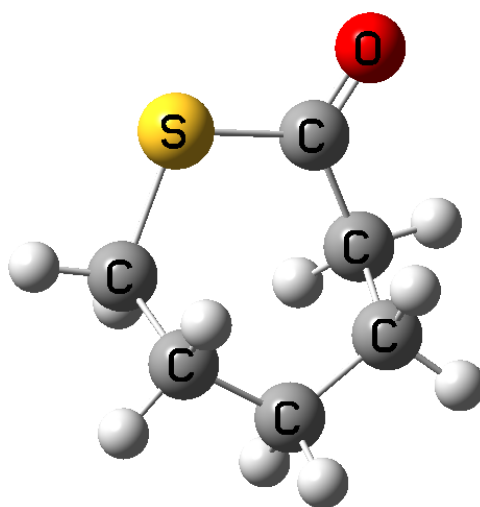
REFERENCIAS

- (1) Bhar, D.; Chandrasekaran, S. *Tetrahedron* **1997**, 53, 11835.
- (2) NIST; Mass; Spec; Data; Center, S. E. S. "*Evaluated Infrared Reference Spectra*" by *Coblentz Society, Inc.*; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg <http://webbook.nist.gov>, 2003.
- (3) Boese, R.; Nussbaumer, M. In situ Crystallisation Techniques. In *Organic Crystal Chem.*; Jones, D. W., Ed.; Oxford University Press: Oxford, **1994**; Vol. 7; pp 20.
- (4) Philip, T.; Cook, R. L.; Jr., T. B. M.; Allinger, N. L.; Chang, S.; Yuh, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2151.

- (5) Bach, R. D.; Dmitrenko, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4598.
- (6) Houk, K. N.; Jabbari, A.; Hall, H. K.; Aleman, C. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2674.
- (7) Andrzej, D.; Adam, K.; Jan, L.; Stanislaw, P. *Macromol. Symp.* **2005**, *224*, 71.
- (8) Tadeusz, B.; Adam, K.; Jan, L.; Andrzej, D.; Stanislaw, P. *Macromol. Symp.* **2006**, *240*, 47.
- (9) Christophe, B.; Vincent, M.; Julien, T.; Roger, S.; Christiane, M.; Marie-France, L.; Fanny, B.; Pierre, R. *Macromol. Symp.* **2005**, *226*, 17.
- (10) Hall, H. K.; Schneider, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6409.
- (11) Saiyasombat, W.; Molloy, R.; Nicholson, T. M.; Johnson, A. F.; Ward, I. M.; Poshyachinda, S. *Polymer* **1998**, *39*, 5581.
- (12) Ringer, A. L.; Magers, D. H. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2533.
- (13) Borst, M. L. G.; Ehlers, A. W.; Lammertsma, K. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8110.

CAPÍTULO 5

ϵ -Caprotiolactona



5.1. *Introducción*

En este capítulo se describe la obtención de la molécula Tiepan-2-ona, (ϵ -caprotiolactona). A fin de determinar sus propiedades de enlace se midió el espectro fotoelectrónico en fase gaseosa cuyos resultados fueron complementados mediante el uso de cálculos químicos cuánticos. Asimismo a fin de tener una descripción aproximada de sus propiedades estructurales y vibracionales, se reportan los espectros FTIR y Raman del compuesto y finalmente, la energía de tensión se determinó dentro del modelo s-homodesmótico.

5.2. Preparación de la muestra

La ϵ -caprotiolactona fue preparada usando 3 mmol de tetratiomolibdato de benciltrietilamonio $[(\text{PhCH}_2\text{Net}_3)_2\text{MoS}_4]$ como reactivo de transferencia de azufre con 2 mmol de cloruro de 6-bromohexanoilo $[\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{Cl}]$, la síntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente usando acetonitrilo como solvente tal y como lo reportaron Bhar y colaboradores.¹ Después del procedimiento habitual para la obtención de las tiolactonas, el producto crudo obtenido consistió en una mezcla de un líquido (monómero) y un sólido (dímero, estudiado en el próximo capítulo), cuyos rendimientos según la literatura corresponden al 15% y 13% respectivamente. Los productos fueron separados por filtración y la identidad y pureza de las sustancia se determinó por medio del espectro IR, por GC-MS comparando los resultados con los datos reportados en la bibliografía.¹

5.3. Análisis espectroscópicos

5.3.1. Espectro de masas

Previo a la etapa de purificación se realizó un cromatograma de gases de la mezcla de reacción. Se observan dos picos con distintos tiempos de retención, 12,3 y 24,6 min, apareciendo el segundo pico al doble del tiempo de retención del primero y cuyos espectros de masa muestran como iones moleculares señales con $m/z = 130$ y 260 respectivamente, los cuales son coincidentes con el peso molecular del monómero y del dímero (Figura 5.1) de la especie en estudio. Posterior a la filtración se realizó otro cromatograma de gases del producto líquido obteniéndose sólo un pico (Figura 5.1 (Inferior)) cuyo tiempo de retención y espectro de masas coinciden con el primer pico encontrado previamente. El

ion molecular con $m/z = 130$ es coincidente con el pico base, el fragmento iónico con mayor relación m/z (102) sugiere que al igual que en la valerotirolactona la descarbonilación ($M^+ - CO$) de la molécula es un proceso favorable, el segundo ion formado con $m/z = 87$, podría corresponder a la formación del fragmento $CH_2=CH-CH_2CH_2S$

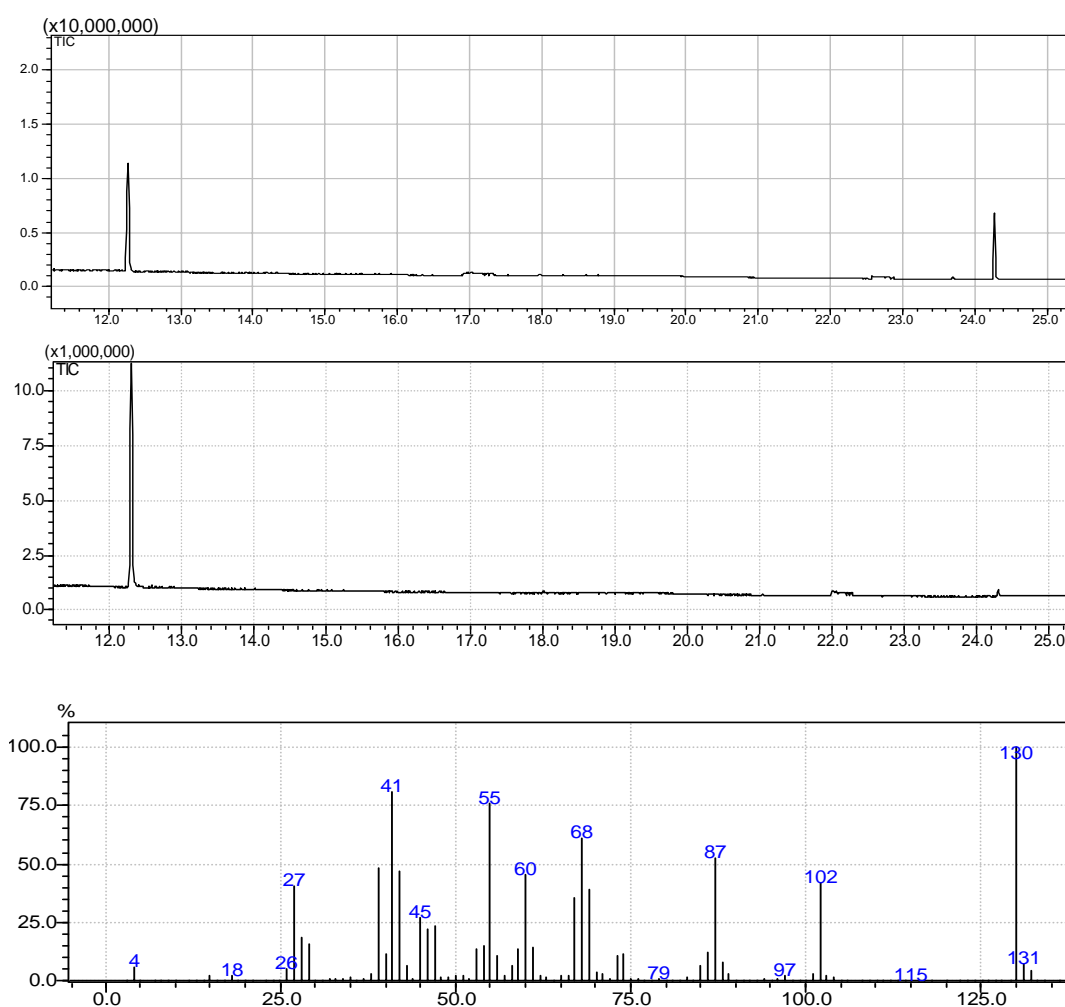


Figura 5.1. Cromatogramas de gases. Mezcla de productos obtenidos en la síntesis de la caprotiolactona (Superior). Producto líquido (monómero) (Medio). Espectro de masas del pico eluido a 12,3 min (Inferior)

5.3.2. Espectros vibracionales

Los espectros FTIR y FTRaman del líquido se muestran en la Figura 5.2. El incremento del número de átomos en la molécula, dificulta la asignación detallada de cada uno de los modos vibracionales, por esta razón sólo se analizan las señales más intensas. El estiramiento $\nu(\text{S-C})=\text{O}$ aparece a 595 cm^{-1} en el espectro FTIR y a 597 cm^{-1} en el espectro FTRaman. En el espectro IR, la banda más intensa corresponde al modo fundamental $\nu(\text{C=O})$ (1667 cm^{-1}) mientras que en el espectro FTRaman las señales más intensas se observan en la región correspondiente a los estiramientos $\nu(\text{CH}_2)$ (2928 cm^{-1}). También se aprecia claramente en el espectro IR la banda correspondientes al estiramiento antisimétrico del carbono carbonílico con el azufre y con su carbono vecino $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2\text{-C-S})$ a 1082 cm^{-1} .

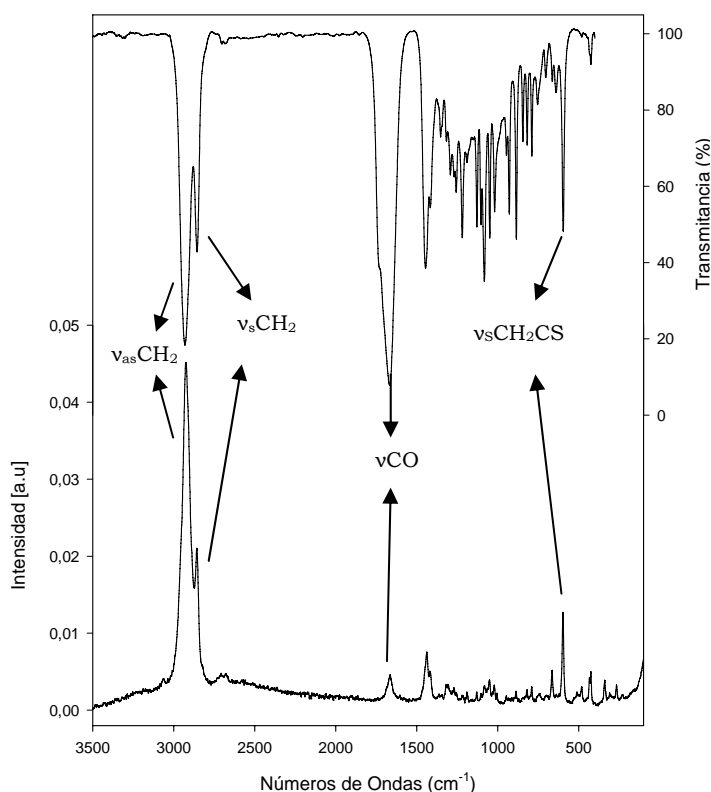


Figura 5.2. Espectros vibracionales de la ϵ -caprotiolactona (superior) IR (inferior) Raman en fase líquida.

5.3.3. Espectro fotoelectrónico He I

El espectro fotoelectrónico de la ϵ -caprotiolactona es presentado en la Figura 5.3. Las energías de ionización observadas experimentalmente (EI en eV), las energías de ionización calculadas al nivel OVGF/6-311++G(d,p) (Ev en eV), los orbitales moleculares y los caracteres son listados en la Tabla 5.1.

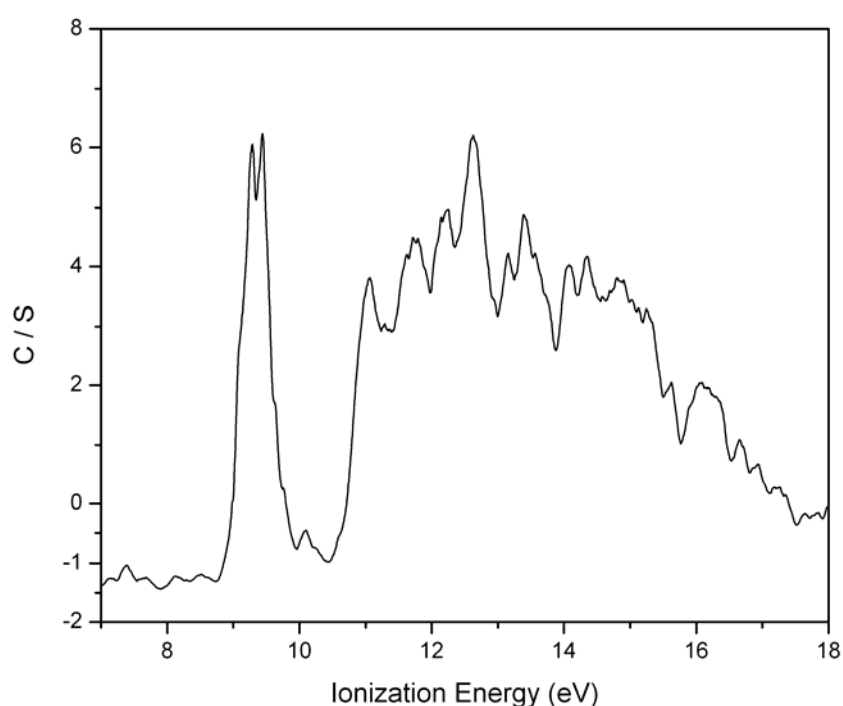


Figura 5.3. Espectro fotoelectrónico de ϵ -caprotiolactona en fase gaseosa.

Como se puede notar en la Figura 5.3, el espectro fotoelectrónico de la ϵ -caprotiolactona resulta muy similar a los espectros obtenidos para las tiolactonas anteriormente estudiadas, en él se observan claramente dos bandas parcialmente solapadas a 9,29 y 9,44 eV de contornos agudos y muy cercanos; en base a los

análisis previos, se sabe que estas bandas se asocian a la ionización de orbitales no enlazantes, que en este tipo de moléculas corresponden a la ionización de los pares de electrones libres del azufre y del oxígeno (n_s , n_o) del grupo $-\text{SC}(\text{O})-$, respectivamente. Este hecho está de acuerdo con los resultados de los cálculos *ab initio* con respecto al ordenamiento de los orbitales como se muestra en la Tabla 5.1 y también con los resultados obtenidos para sus análogos de menor tamaño. Para la primera banda (n_s), el valor observado para la ionización vertical (9,29 eV) muestra un acuerdo aceptable con el valor de 8,96 eV predicho teóricamente mediante la aproximación ROVGF/6-311++G**. La energía de ionización adiabática derivada del UB3LYP/6-311++G(d,p) es de 8,81 eV.

Entre la segunda y la tercera banda hay una gran separación, teniendo esta última una energía de ionización de 11,07 eV. Los cálculos predicen que esta tercera banda está asociada con un proceso de ionización del orbital $\pi_{\text{C=O}}$, como se puede apreciar en la Figura 5.4. A mayores energías, aparece un grupo de bandas solapadas entre 11,7 y 16 eV, las cuales pueden ser asignadas a las ionizaciones de los orbitales σ_{CH_2} , como ha sido predicho por los cálculos.

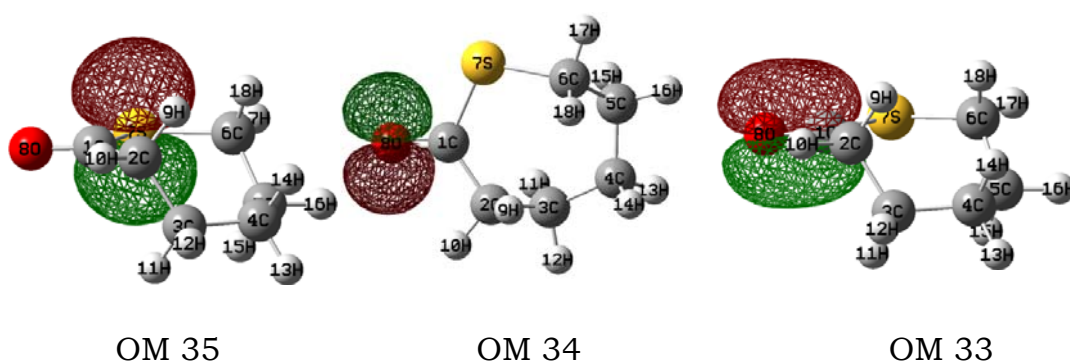


Figura 5.4. Representación gráfica de los tres HOMOs (orbitales moleculares ocupados de más alta energía) de la ϵ -caprotiolactona

Tabla 5.1. Energías de ionización (EI) experimentales (eV) y calculadas (Ev en eV) al nivel de aproximación OVGF/6-311++G(d,p), conjuntamente con los caracteres de los orbitales moleculares para la ε -caprotiolactona

EI (eV)	Ev (eV)^(a)	OM	Caracteres
9,29	8,96	(35)	n _S
9,44	9,55	(34)	n _O
11,07	11,01	(33)	$\pi_{C=O}$
11,73	11,86	(32,31)	σ_{C4-Hs}
12,23	12,13		
12,63	12,44	(30,29)	σ_{C3-Hs}
13,15	12,84		
13,40	13,48	(28,27)	σ_{C5-Hs}
14,07	13,74		
14,35	14,30	(26,25)	σ_{C2-Hs}
14,86	14,89		

Al igual que en las tiolactonas antes analizadas, se realizaron cálculos al nivel (UB3LYP/6-311++G**) para evaluar la naturaleza del catión formado en el primer proceso de ionización. Los resultados demuestran que las cargas atómicas están mayormente deslocalizadas en toda la molécula, tal como es listado en la Tabla 5.2. La geometría molecular (C_1) del ciclo es conservada después de la ionización, siendo la longitud del enlace C6–S 0,2 Å más larga y el doble enlace C=O 0,03 Å más corto en el estado catiónico.

Table 5.2. Cargas atómicas de Mulliken para la molécula neutra y la forma radical catiónica de ϵ -caprotiolactona, calculadas al nivel UB3LYP/6-311++G(d,p)

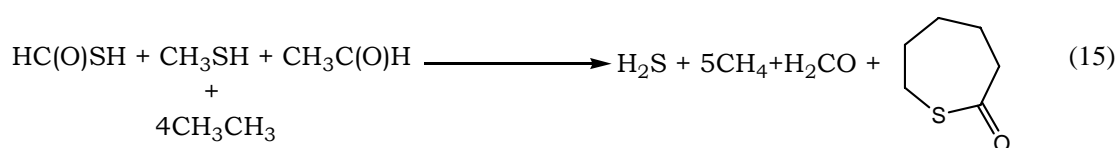
Átomos ^(a)										CAT ^b
C1	C2	C3	C4	C5	C6	S	O	H ^(d)		
C ₅ H ₁₀ C(O)S	-0,209	-0,189	-0,195	-0,433	-0,365	-0,151	0,122	-0,222	0,164	0
C ₅ H ₁₀ C(O)S ^{•+}	-0,012	-0,569	-0,171	-0,235	-0,504	-0,419	0,627	-0,019	0,230	+1
Δq ^(c)	0,197	-0,380	0,024	0,198	-0,139	-0,268	0,505	0,203	0,066	+1

^(a) Ver la Figura 5.4 para la numeración de los átomos, ^(b) Cargas atómicas totales, ^(c) $\Delta q = q(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{C}(\text{O})\text{S}^+) - q(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{C}(\text{O})\text{S})$, ^(d) Valor promedio.

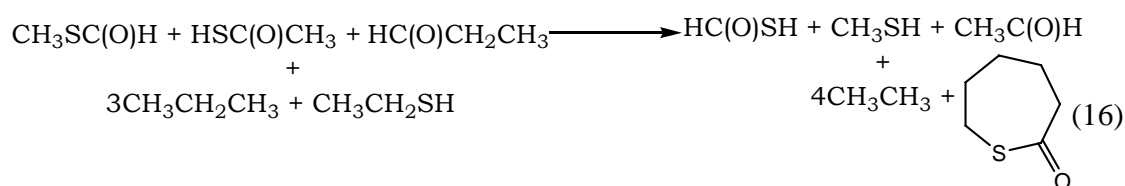
5.4 Energía de tensión

Continuando con el esquema de análisis propuesto para determinar la energía de tensión, se calculó la tensión anular de la ϵ -caprotiolactona dentro del modelo s-homodesmótico, las reacciones formales necesarias para el cálculo de la energía de tensión dentro de este modelo se dan en las ecuaciones 15-17, mostradas a continuación.

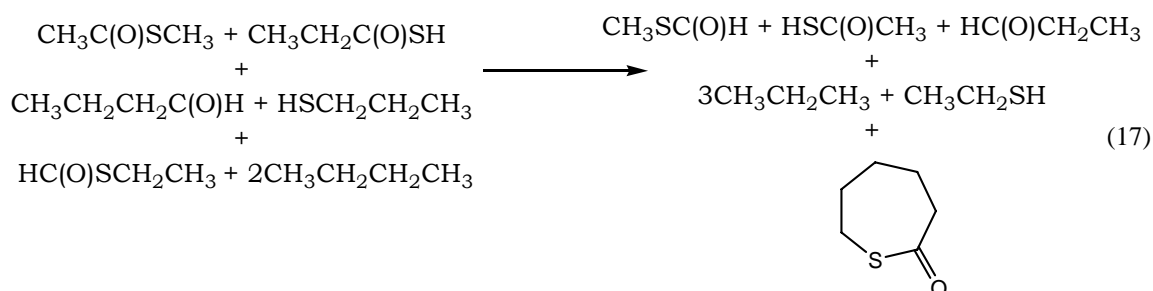
Reacción Isodésmica:



Reacción Homodesmótica:



Reacción Hiperhomodesmótica:



Las energías de la tensión convencional determinadas con los métodos B3LYP y MP2 incluyendo las correcciones del punto cero son listadas en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Energías de tensión (kcal/mol) para la ϵ -caprotiolactona determinadas usando los niveles de aproximación B3LYP y MP2

	B3LYP	MP2
	6-311++G(d,p)	6-311++G(d,p)
Isodésmico	-6,23	-15,89
Homodesmótico	4,62	6,99
Hiperhomodesmótico	7,21	8,66

Como puede observarse en la tabla anterior dentro del mejor modelo aplicado (hiperhomodesmótico)² ambos métodos de cálculo arrojan valores de energía más elevados para la especie en estudio (con un anillo de 7 miembros) que para los compuestos similares de menor tamaño del ciclo δ -valerotirolactona (6 miembros) y para la γ -butirotiolactona (5 miembros). Así mismo también presenta mayor energía de tensión que el cicloheptano 6,7 kcal/mol³ (especie cíclica básica para una molécula de 7 miembros) y que la cicloheptanona 3,74 kcal/mol,⁴ pero menor energía de tensión que su homólogo oxigenado ϵ -caprolactona 10,7 kcal/mol.⁵ Estos resultados coinciden con la tendencia observada en las especies previamente analizadas.

Cabe mencionar que en la realización de los cálculos químicos cuánticos se encontraron tres conformaciones de mínima energía para la ϵ -caprotiolactona en su forma monomérica, cada una de ellas con su respectiva imagen especular energéticamente equivalentes, las cuales son mostradas en la Figura 5.5. La conformación más estable corresponde a la estructura del tipo silla, seguida de la conformación bote con una energía de 2,0 kcal/mol menos estable que la anterior, mientras que la forma de mayor energía corresponde a la estructura bote torcido y difiere en energía de la conformación silla en 3,2 kcal/mol.

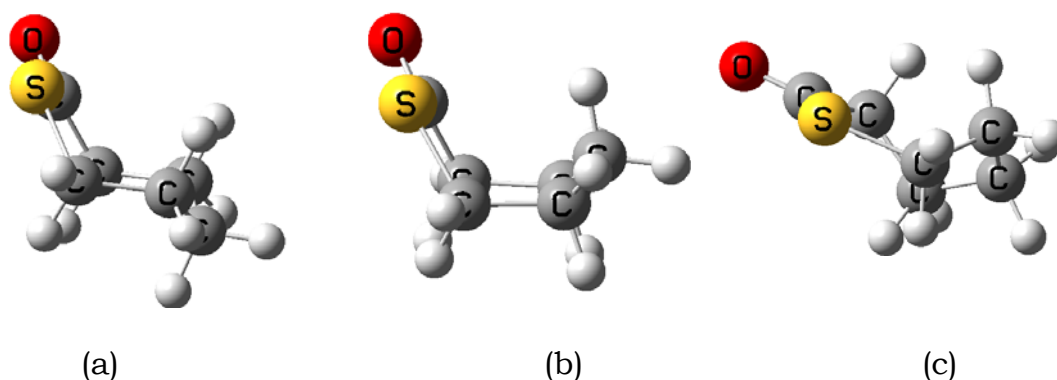


Figura 5.5. Estructuras de mínima energía de la ϵ -caprotiolactona.

(a)silla, (b) bote y (c) bote torcido.

5.5. Resumen

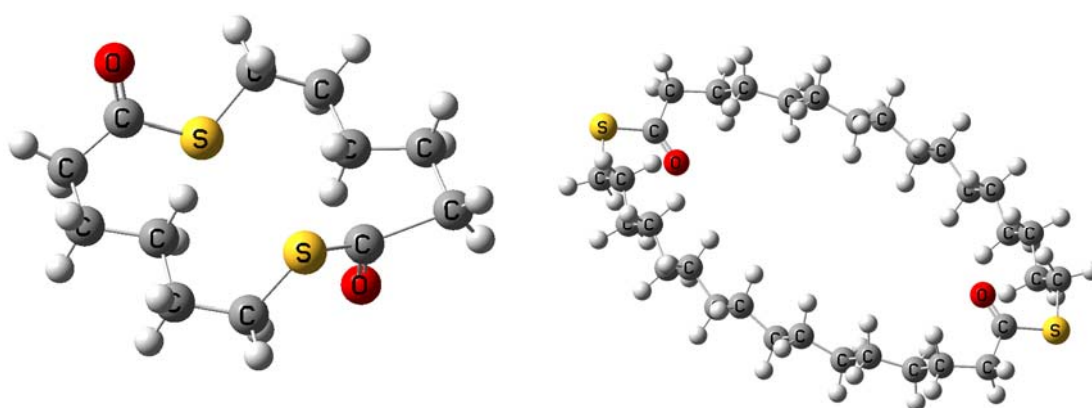
El método de síntesis utilizando el reactivo de transferencia de azufre conduce en el presente caso a la obtención de una mezcla de productos que consiste en la especie buscada y su correspondiente “dímero”. Se sintetizó la molécula obteniéndose la misma en su forma monomérica y diméramo. Se realizaron medidas del espectro de masas para caracterizar las mismas. Asimismo se obtuvieron los espectros FTIR y FT-Raman asignándose las bandas más características de la molécula. Además mediante espectroscopía fotoelectrónica He I y cálculos químicos cuánticos se determinó que los dos primeros valores de energías de ionización están vinculados con los pares de electrones libres de los heteroátomos de la molécula y finalmente se obtuvo el valor de energía de tensión de la molécula el cual corresponde a $8,66 \text{ kcal mol}^{-1}$ al nivel de MP2/6-311++G(d,p) en el esquema hiperhomodesmótico.

REFERENCIAS

- (1) Bhar, D.; Chandrasekaran, S. *Tetrahedron* **1997**, 53, 11835.
- (2) Ringer, A. L.; Magers, D. H. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 2533.
- (3) Borst, M. L. G.; Ehlers, A. W.; Lammertsma, K. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 8110.
- (4) Mustafa, R. I. *J Phys. Org. Chem.* **1990**, 3, 443.
- (5) Wiberg, K. B.; Waldron, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7697.

CAPÍTULO 6

Dímeros de tiolactonas



6.1. Introducción

Durante el desarrollo del trabajo experimental seguido para la obtención de tiolactonas se pudo observar y caracterizar compuestos con propiedades espectroscópicas muy similares que resultaron a la postre, ser las correspondientes especies dimericas de las correspondientes tiolactonas. El estudio de estas especies de mayor tamaño aporta información importante para el logro de los objetivos propuestos para este trabajo y serán presentados en este capítulo de manera conjunta.

En el siguiente capítulo se describe la caracterización de 2 especies, razón por la cual está dividido en 2 secciones.

En la sección A se detalla la estructura cristalina obtenida por difracción de rayos-X de la ϵ -caprotiolactona en su forma dimérica, asimismo se reportan el espectro de FTIR, el espectro de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN y su espectro de masas.

En la sección B se reporta la síntesis del dímero de la Tiacicicloheptadecan-2-ona (ω -heptadecatiolactona) junto con la caracterización de la sustancia a través de su espectro de masas, sus espectros de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, FTIR y FTRaman y la estructura cristalina obtenida por difracción de rayos X.

6.2. Sección A (Dímero de la ϵ -caprotiolactona)

6.2.1 Preparación de la muestra

Como fue descrito en el capítulo anterior al llevar a cabo la síntesis de la ϵ -caprotiolactona, se obtuvo una mezcla de un líquido con un sólido, correspondiendo al monómero y al dímero de la especie de anillo de 7 miembros respectivamente. Los mismos fueron separados por filtración y la identidad y pureza de la sustancia se determinó por medio del espectro IR, por GC-MS comparando los resultados con los datos reportados en la bibliografía.¹

6.2.2. Análisis espectroscópicos

6.2.2.1. Espectro de masas

Una vez separados los compuestos se realizó un cromatograma de gases del producto sólido obteniéndose sólo un pico (Figura 6.1a) cuyo tiempo de retención es el doble del obtenido

para el monómero, además en el espectro de masas el ion molecular (con una intensidad de sólo 0,63%) presenta una relación $m/z = 260$ que es coincidente con el peso molecular de la especie dimérica.

El patrón de fragmentación observado en el espectro de masas (Figura 6.1b) es muy similar al obtenido para el monómero; pero en este caso el pico base con $m/z = 131$ corresponde a la especie monomérica con un átomo más de hidrogeno. Asimismo se observa un ión con relación masa carga $m/z = 162$ que podría deberse a la formación del fragmento $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)S}^+$, además ocurre la formación del ión con relación masa carga $m/z = 242$ que sugiere la pérdida de H_2O a partir del ion molecular.

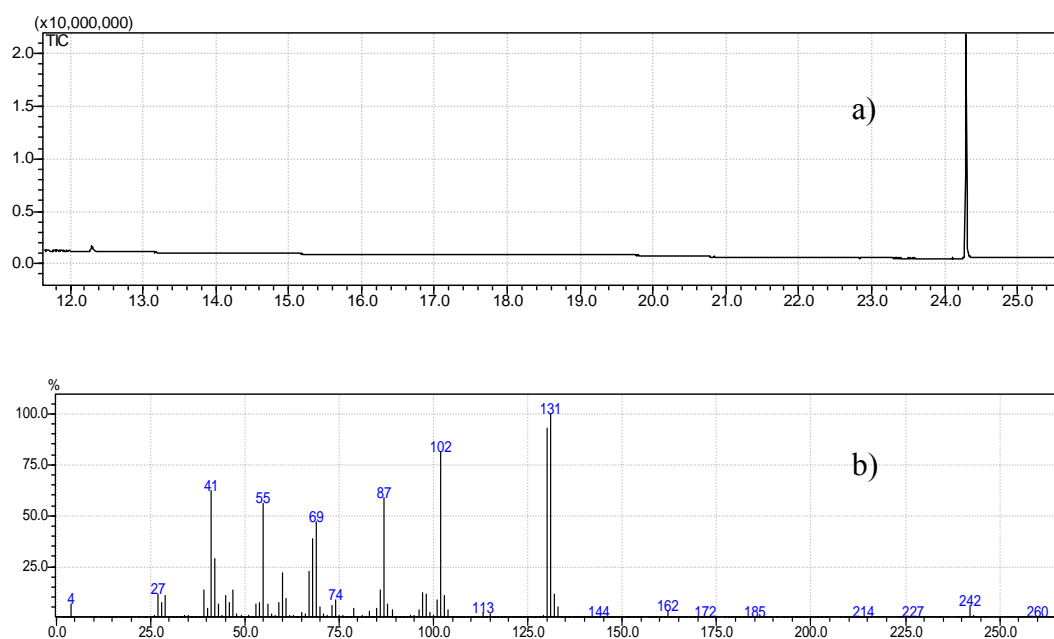


Figura 6.1. (a) Cromatograma de gases de la caprotiolactona sólida.
(b) Espectro de masas

6.2.2.2 Espectros RMN

Los espectros RMN ^1H y ^{13}C medidos en CDCl_3 se muestran en la figura 6.2 y 6.3 junto con la asignación correspondiente a las señales observadas, la cual fue realizada con la ayuda del espectro HMQC mostrado en la Figura 6.4. En el espectro de ^1H -RMN se observan 5 señales, tres de la cuales corresponden a señales anchas y otras dos pueden reconocerse como tripletes; el triplete desplazado a campo más bajo $\delta = 2,98$ ppm, fue asignado a los protones de los metilenos adyacentes a los átomos de azufre, el triplete encontrado a $\delta = 2,56$ ppm corresponde a los protones de los carbonos unidos al carbono carbonílico, luego se observa un multiplete entre $\delta = 1,62 - 1,73$ ppm que integra para 4 átomos de hidrógeno y estaría vinculado con los hidrógenos metilénicos de los carbonos equivalentes c (ver nomenclatura en la Figura 6.2), asimismo se observa otro multiplete con un $\delta = 1,50 - 1,62$ ppm que integra para 4 hidrógenos y correspondería a los hidrógenos de los carbonos B, finalmente el multiplete observado entre 1,27-1,40 ppm integra para 4 hidrógenos y corresponde a los hidrógenos de los carbonos A.

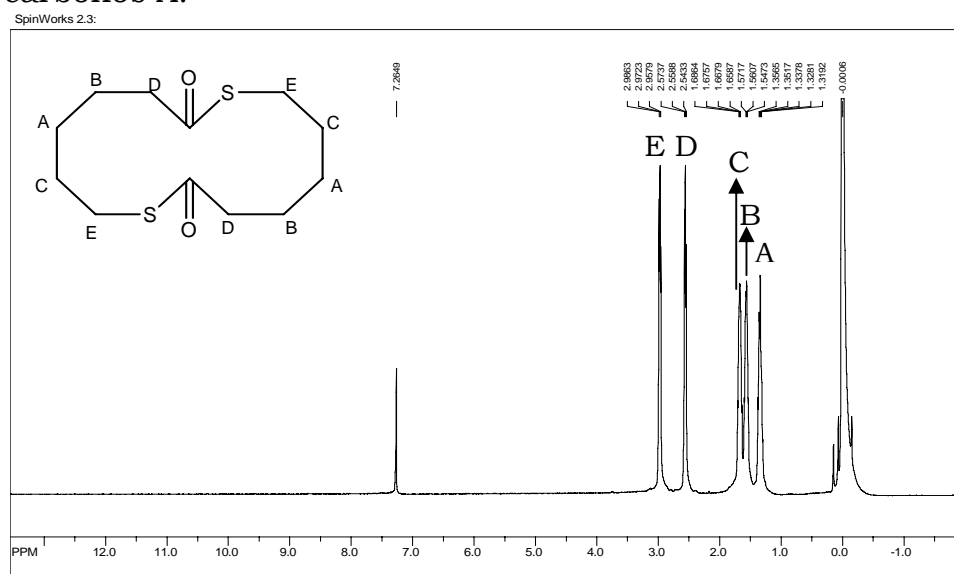


Figura 6.2. Espectro ^1H -RMN de la ϵ -caprolactona en su forma dimérica.

En el espectro de ^{13}C -RMN se observan únicamente 6 señales debido a la simetría de la molécula, los desplazamientos químicos de las mismas concuerdan con la hibridación y entorno químico de los átomos involucrados, encontrándose así una única señal a campo muy bajo $\delta=199,8$ ppm la cual es asignada a los carbonos carbonílicos de la molécula. Asimismo encontramos una señal a $\delta= 43,26$ ppm que por su desplazamiento químico y por su correlación con los hidrógenos adyacentes al carbonilo observada en el espectro HMQC fue asignada a los carbonos 2 y 8. También se observa claramente en este espectro las correlaciones de los hidrógenos con $\delta= 2,98$ ppm (contiguos a los átomos de azufre) con la señal a 29 ppm del espectro de carbono, permitiendo asignar esta señal a los carbonos 6 y 12. Las otras señales observadas entre 25 y 28 ppm fueron asignadas a los carbonos restantes.

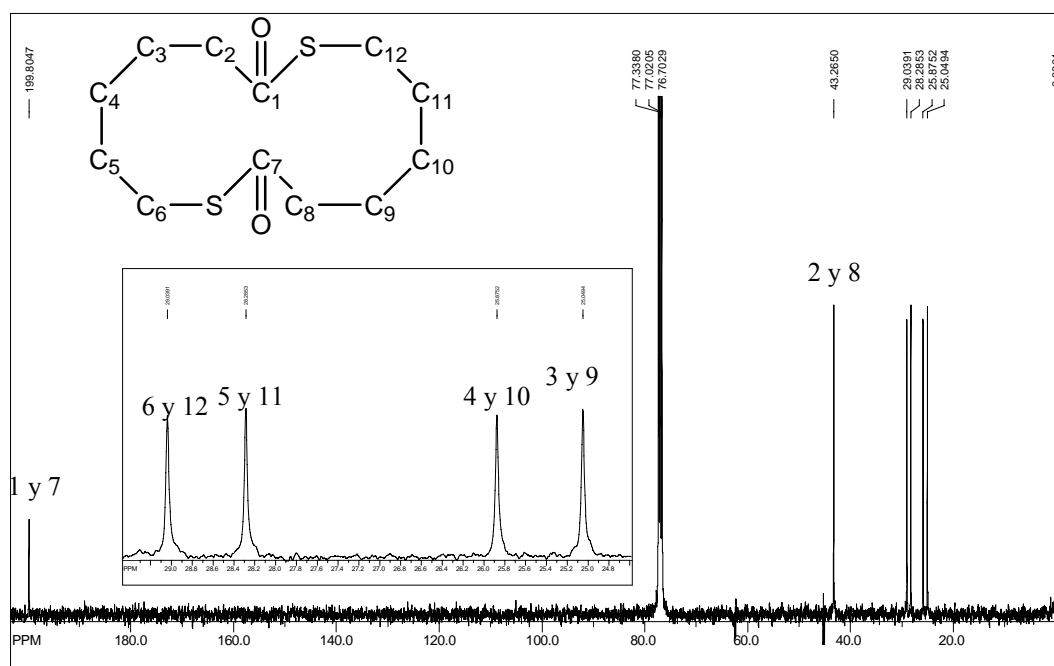


Figura 6.3. Espectro ^{13}C -RMN de la ϵ -caprotilactona en su forma dimérica.

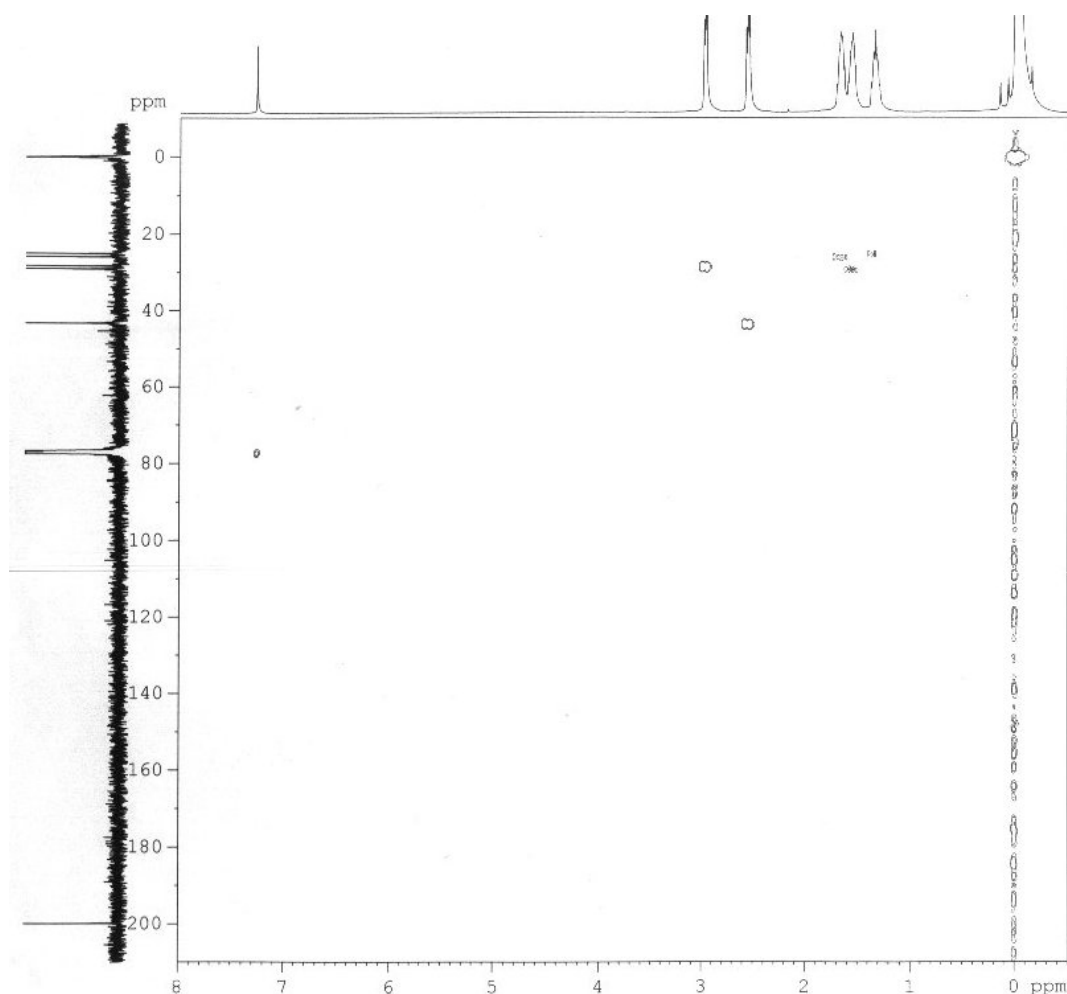


Figura 6.4. Espectro HMQC de la ϵ -caprotiolactona en su forma dimérica.

Cabe mencionar que se realizaron medidas de RMN a baja temperatura (213 K) con el objetivo de identificar diferentes conformeros, sin embargo no se observó ningún desdoblamiento apreciable de las señales.

6.2.2.3 Espectros vibracionales:

Los espectros FTIR y FTRaman se muestran en la Figura 6.5. El estiramiento $\nu(\text{S-C})=\text{O}$ aparece aproximadamente a 579 cm^{-1} en el espectro FTIR y a 575 cm^{-1} en el espectro FTRaman. En el

espectro IR, la banda más intensa corresponde al modo fundamental $\nu(\text{C}=\text{O})$ (1686 cm^{-1}) mientras que en el espectro FTRaman las señales más intensas se observan en la región correspondiente a los estiramientos νCH_2 (2922 cm^{-1}). También se aprecia claramente en el espectro IR la banda correspondientes al estiramiento antisimétrico del carbono carbonílico con el azufre y con su carbono vecino $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2\text{-C-S})$ a 1079 cm^{-1} .

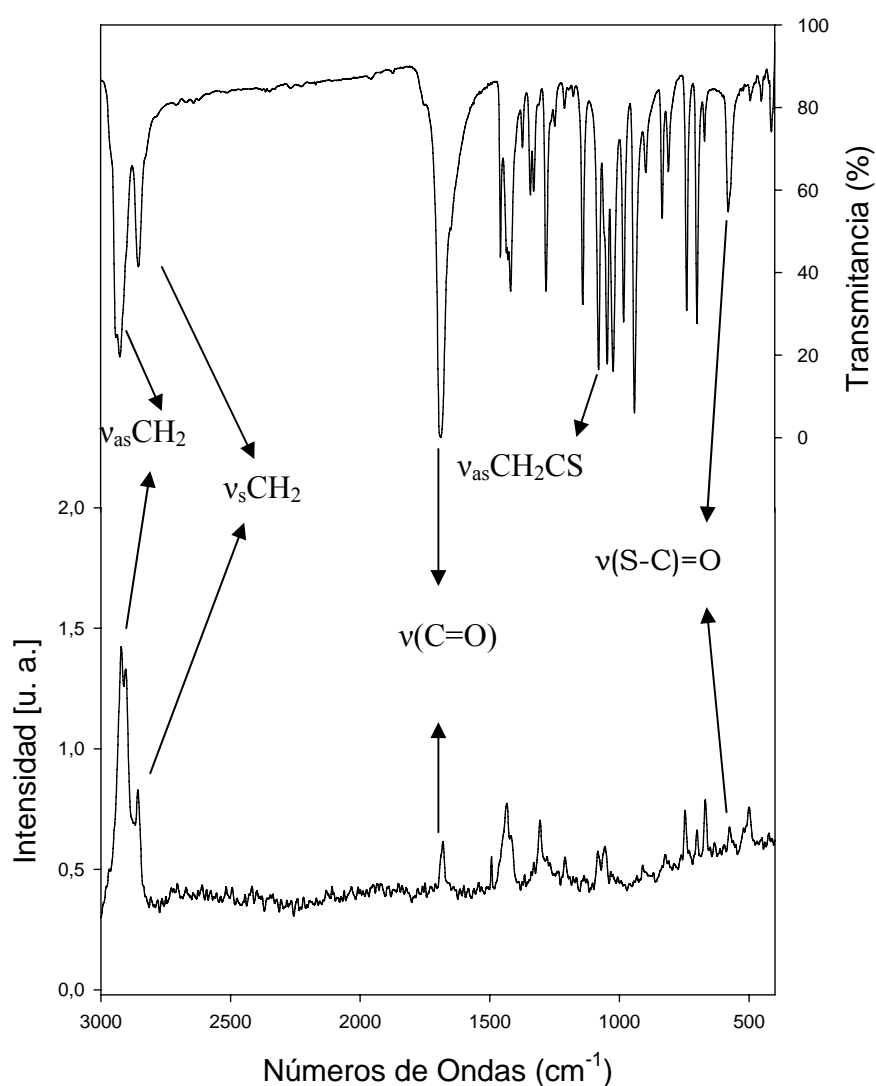


Figura 6.5. Espectros de la ϵ -caprotiolactona en su forma dímera (superior) FTIR (inferior) FTRaman en estado sólido.

6.2.3 Estructura cristalina

El dímero de la ϵ -caprotiolactona es un sólido incoloro que por sucesivas recristalizaciones en THF/Hexano a $\sim 5^\circ \text{C}$ forma pequeños cristales en forma de láminas cuadradas. Debido al bajo rendimiento del mismo fue necesario llevar a cabo el proceso de síntesis reiteradas veces. El compuesto cristaliza en el sistema monoclinico adoptando el grupo espacial $P2(1)/n$, con ocho moléculas por celda unidad con las siguientes dimensiones de celda $a = 9,1846(2) \text{ \AA}$, $b = 9,1400(2) \text{ \AA}$, $c = 31,0657(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92,787(2)^\circ$ y $\gamma = 90^\circ$. La estructura obtenida es completamente desordenada, observándose 3 moléculas no equivalentes, de las cuales dos de ellas presentan centro de inversión (Figura 6.6) (Para mayor detalle observar la tabla 9.1.3.4 del Apéndice I). En el Apéndice I se detalla el método de análisis y refinamiento estructural empleado, también se muestra en formato de tablas las coordenadas atómicas, los coeficientes de desplazamiento isotrópicos equivalentes y los coeficientes de desplazamiento anisotrópico obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura de la ϵ -caprotiolactona dimérica.

La Tabla 6.1 incluye los principales parámetros geométricos derivados del refinamiento estructural y en la Figuras 6.7 se muestra la estructura cristalina de la ϵ -caprotiolactona dímera, en la cual se observa claramente que la molécula obtenida presenta una orientación del tipo cabeza – cola, con los grupos carbonilos adoptando una orientación relativa del tipo anti.

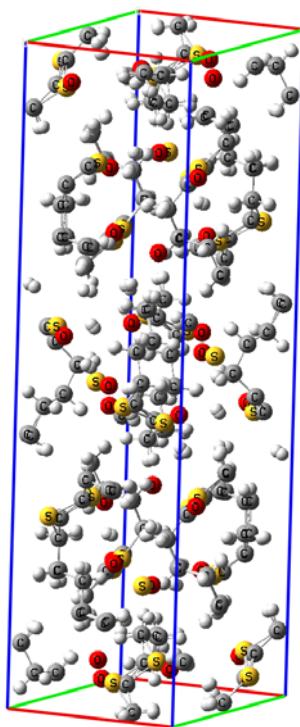


Figura 6.6. Ilustración estereoscópica del empaquetamiento cristalino de ϵ -caprotiolactona.

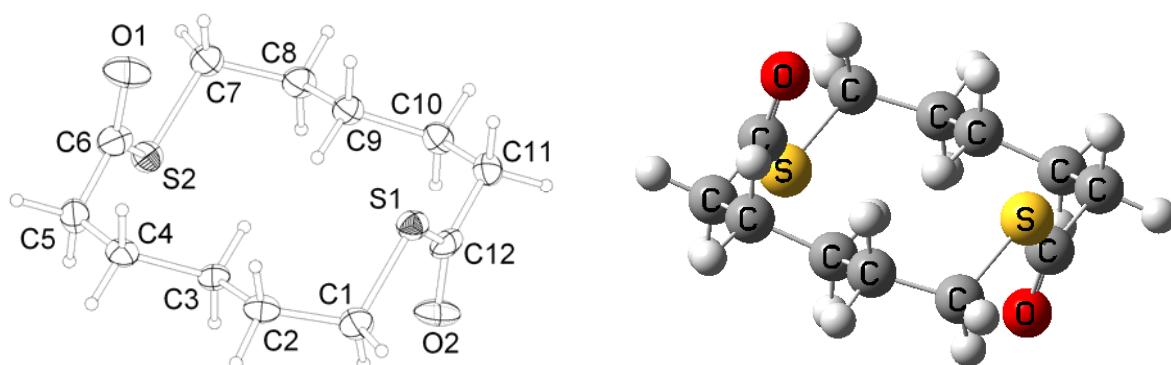


Figura 6.7. Estructura obtenida por difracción de rayos X, con la numeración atómica utilizada(izquierda). Estructura calculada (derecha)

Tabla 6.1. Parámetros geométricos experimentales y calculados para el dímero de la ε -caprotiolactona

Parámetros geométricos ^(a)	Rayos X ^(b)	B3LYP/6-311++G(d,p)
S(1)-C(1)	1,812(9)	1,839
C(1)-C(2)	1,528(7)	1,534
C(2)-C(3)	1,517(8)	1,531
C(3)-C(4)	1,524(7)	1,533
C(4)-C(5)	1,520(7)	1,540
C(5)-C(6)	1,487(9)	1,522
C(6)-O(1)	1,244(5)	1,206
C(6)-S(2)	1,762(4)	1,803
S(2)-C(7)	1,815(9)	1,839
C(7)-C(8)	1,529(8)	1,534
C(8)-C(9)	1,523(9)	1,531
C(9)-C(10)	1,520(9)	1,533
C(10)-C(11)	1,533(9)	1,540
C(11)-C(12)	1,507(9)	1,5223
C(12)-O(2)	1,234(5)	1,206
C(12)-S(1)-C(1)	101,0(7)	101,7
C(2)-C(1)-S(1)	112,2(7)	113,1
C(3)-C(2)-C(1)	114,0(7)	114,0
C(2)-C(3)-C(4)	113,3(7)	113,4
C(5)-C(4)-C(3)	114,1(7)	113,2
C(6)-C(5)-C(4)	115,3(7)	111,8
O(1)-C(6)-C(5)	123,6(7)	123,4
O(1)-C(6)-S(2)	122,2(4)	123,2
C(5)-C(6)-S(2)	114,2(6)	113,2
C(6)-S(2)-C(7)	102,7(8)	101,7
C(8)-C(7)-S(2)	110,0(9)	113,1
C(9)-C(8)-C(7)	113,0(8)	114,0
C(10)-C(9)-C(8)	112,1(9)	113,4
C(9)-C(10)-C(11)	113,5(9)	113,2
C(12)-C(11)-C(10)	112,6(9)	111,8
O(2)-C(12)-C(11)	121,7(10)	123,4
O(2)-C(12)-S(1)	123,2(4)	123,2

Parámetros geométricos^(a)	Rayos X ^(b)	B3LYP/6-311++G(d,p)
C(11)-C(12)-S(1)	115,1(10)	113,2

^a Ver Figura 6.7 para la numeración de los átomos. ^b Valores de incertidumbre σ

En general los resultados del método utilizado para calcular ángulos y longitudes de enlace, concuerdan con los valores obtenidos por el análisis de rayos X, siendo al igual que en los casos anteriores menos exitoso para reproducir las longitudes de enlace alrededor del átomo de azufre.

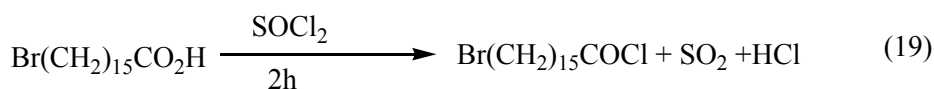
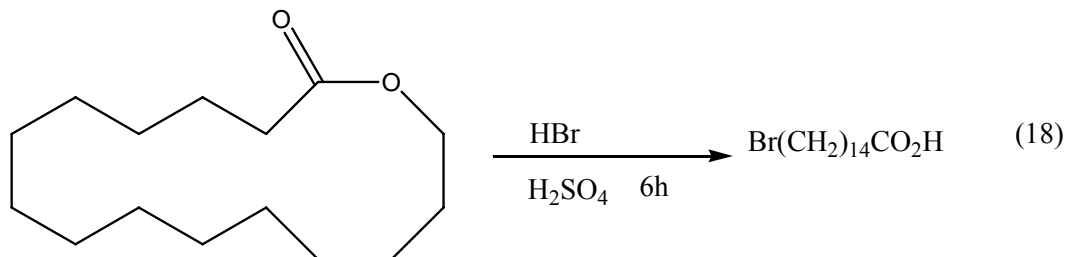
6.3. Sección B (Dímero de la ω -heptadecatiolactona)

Enfocados en el objetivo de ampliar el tamaño del anillo tiolactónico, surgió la idea de probar la síntesis de tiolactonas macrocíclicas. Cabe mencionar que muy pocos procedimientos químicos están disponibles en la literatura para la preparación de tiolactonas de gran tamaño y que el método propuesto por Bhar y colaboradores está considerado muy poco útil para tal fin¹.

Steliou y colaboradores² han reportado un método asistido por un grupo de 14 metales para la formación de enlaces carbono azufre que es aplicable a la síntesis de tiolactonas macrocíclicas a partir de cloruros de ácidos carboxílicos ω -bromo sustituidos. Para llevar a cabo este procedimiento es necesario partir de bromo halogenuros de n-alquilo (donde n correspondería al número de carbonos esperados en el tamaño del ciclo) los cuales no están disponibles comercialmente y por lo tanto implicaba su síntesis previa.

Inicialmente se probó la obtención del cloruro de 15-bromopentadecanoilo, partiendo de la pentadecalactona mediante

el método reportado por Furniss y colaboradores,^{3,4} (ecuaciones 18 y 19), el cual involucra como primer paso la obtención del ácido 15-bromopentadecanoico.



Sin embargo pese a los muchos ensayos realizados, los resultados obtenidos no fueron los esperados. Se decidió probar la síntesis de la tiolactona directamente de un ácido de bromo alquilo de gran tamaño disponible comercialmente, por lo cual fue seleccionado el ácido 16-bromo hexadecanoico.

6.3.1. Preparación de la muestra

Para la obtención de la heptadecatiolactona es necesario partir del cloruro de 16-bromohexadecanoilo, cuya obtención se llevó a cabo mediante la cloración del ácido 16-bromo hexadecanoico $\text{Br}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ con un exceso de cloruro de tionilo (SOCl_2) en un equipo de microondas marca Biotage modelo Initiator TM 2.5, por 48 horas a 100°C , el proceso se siguió por cromatografía de capa fina y la identificación del compuesto se llevó a cabo mediante la comparación de los espectros FTIR del ácido de partida con el del producto obtenido, observándose

además de la desaparición de la banda ancha a 3045 cm^{-1} típica de los ácidos carboxílicos, un corrimiento de aproximadamente 100 cm^{-1} de la banda carbonílica del compuesto sintetizado hacia mayores números de ondas tal como se puede apreciar en la Figura 6.8.

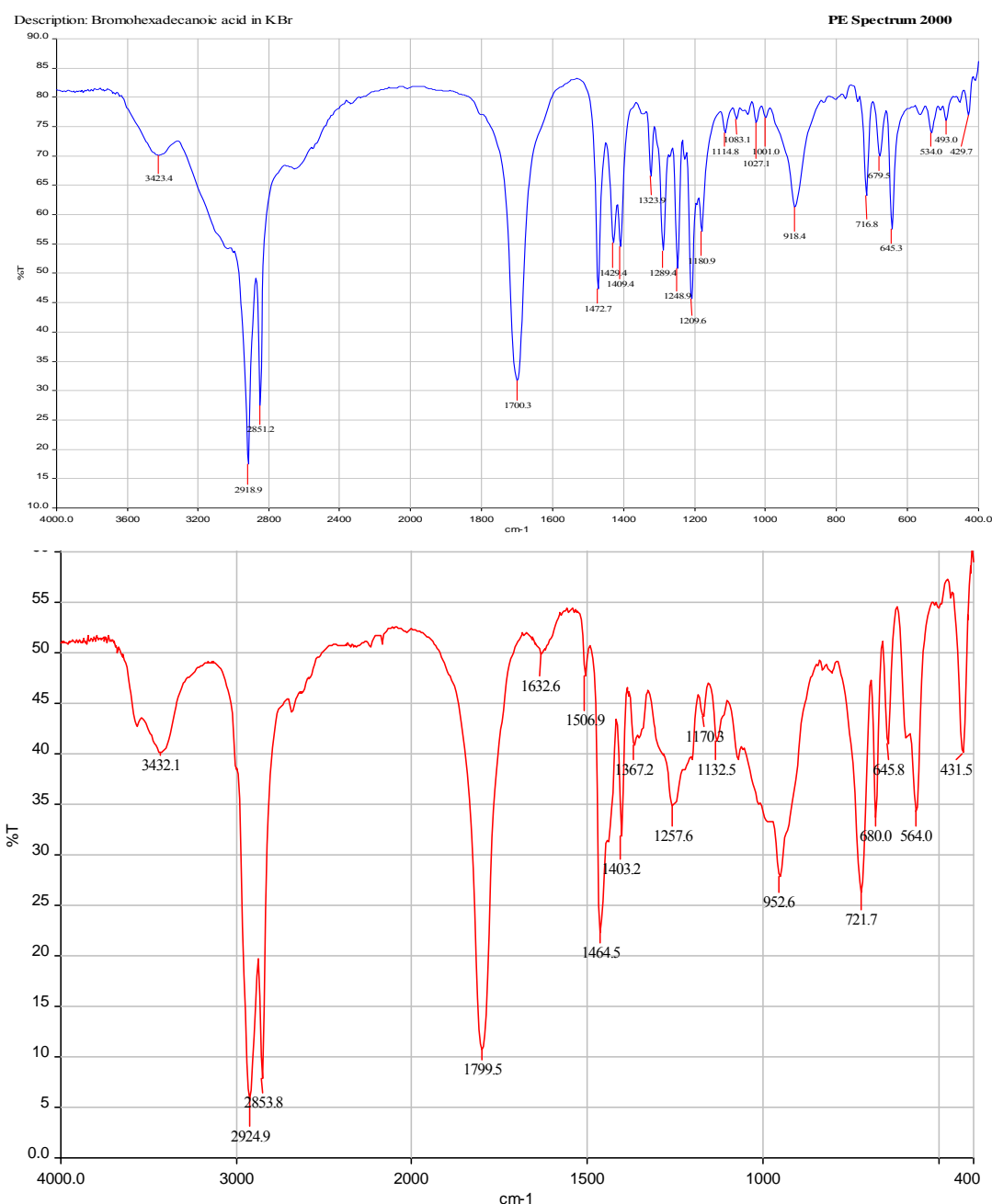
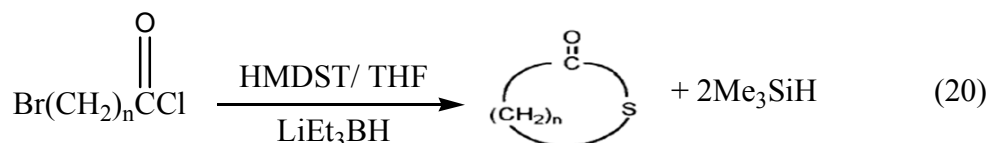


Figura 6.8. Espectros FTIR (superior) Ácido 16-bromohexadecanoico.
(inferior) Cloruro de 16-bromohexadecanoilo.

Cabe señalar que la cloración del ácido no fue un proceso fácil de realizar y que la optimización del método llevó mucho tiempo, realizándose repetidos ensayos modificando las condiciones de reacción y los agentes clorantes, probándose también los procedimientos descritos por Lee⁵ y por Furniss.³

Una vez obtenido el cloruro de bromoalquilo deseado se llevó a cabo la síntesis de la heptadecatiolactona siguiendo el procedimiento descrito Steliou y colaboradores² y esquematizado en la ecuación 20, sin embargo por alguna razón que desconocemos la reacción no dio el producto esperado. Debido al resultado negativo obtenido con el empleo de este método se decidió probar la síntesis por el método de Bhar y colaboradores.¹



El dímero de la ω -heptadecatiolactona fue preparado por primera vez usando 3 mmol de tetratimolibdato de benciltrietilamonio $[(\text{PhCH}_2\text{Net}_3)_2\text{MoS}_4]$ como reactivo de transferencia de azufre con 2 mmol de cloruro de 16-bromohexadecanoilo $[\text{Br}(\text{CH}_2)_{15}\text{C}(\text{O})\text{Cl}]$, la síntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente usando acetonitrilo como solvente. Después del procedimiento habitual para la obtención de las tiolactonas, el producto crudo obtenido consistió en un sólido de color blanco, que fue purificado mediante cromatografía de columna usando sílica gel como fase estacionaria y como eluyente una mezcla de éter de petróleo/acetato de etilo 95:5. El producto fue caracterizado mediante difracción de rayos X, ^1H y ^{13}C RMN, FTIR y FTRaman, por calorimetría diferencial de barrido y por el espectro de masas.

6.3.2. Estructura cristalina.

Los cristales para el análisis de rayos X se obtuvieron por recristalizaciones en cloroformo. El compuesto cristaliza en el sistema monoclinico adoptando el grupo espacial P21/c, con cuatro moléculas por celda unidad con las siguientes dimensiones de celda $a = 18,9838(12)$ Å, $b = 7,7066(4)$ Å, $c = 10,8942(5)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90.131(5)^\circ$ y $\gamma = 90$. En el Apéndice I se detalla el método de análisis y refinamiento estructural empleado, también se muestra en formato de tablas las coordenadas atómicas, los coeficientes de desplazamiento isotrópicos equivalentes y los coeficientes de desplazamiento anisotrópico obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura del dímero de la ω -heptadecatiolactona.

En la Figura 6.9 se representa la estructura de la molécula junto con la numeración atómica utilizada, donde se observa que la molécula obtenida presenta una orientación del tipo cabeza – cola, quedando los grupos carbonilos en posición anti.

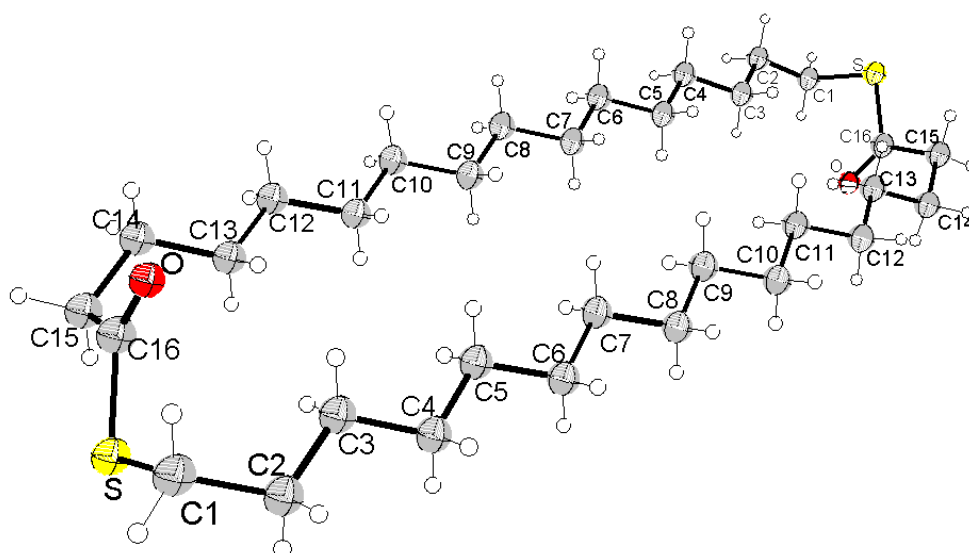


Figura 6.9. Conformación adoptada por el dímero de la ω -heptadecatiolactona en su forma cristalina.

En la Figura 6.10 se muestra una vista general del empaquetamiento cristalino. En la celda unidad las moléculas están ordenadas formando capas orientadas a lo largo del eje *c*. Las interacciones moleculares están dadas principalmente por contactos O···H entre un hidrógeno del metileno adyacente al carbono carbonílico de una molécula y el hidrógeno del metileno adyacente al azufre de otra molécula con el oxígeno de una tercera molécula orientada en posición opuesta a las dos primeras y con distancias intermoleculares de 2,43 y 2,56 Å respectivamente.

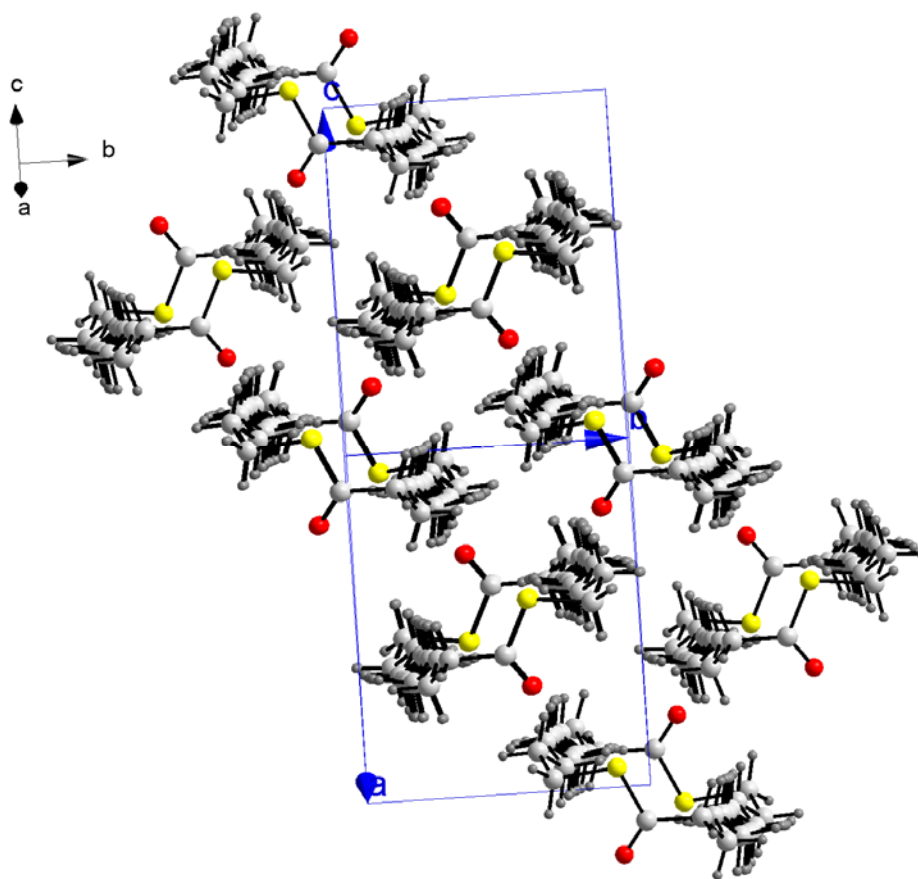


Figura 6.10. Ilustración estereoscópica del empaquetamiento cristalino de la ω -heptadecatiolactona dímera a 100 K.

Tabla 6.2. Parámetros geométricos experimentales y calculados para el dímero de la ω -heptadecatiolactona

Parámetros geométricos ^(a)	Rayos X ^(b)	HF/STO-3G
C(1)-C(2)	1,523(3)	1,5485
C(1)-S	1,806(2)	1,8068
C(2)-C(3)	1,527(3)	1,5456
C(3)-C(4)	1,520(3)	1,5466
C(4)-C(5)	1,527(3)	1,5453
C(5)-C(6)	1,522(3)	1,5466
C(6)-C(7)	1,524(3)	1,5453
C(7)-C(8)	1,526(3)	1,5466
C(8)-C(9)	1,524(3)	1,5453
C(9)-C(10)#1	1,524(3)	1,5466
C(10)-C(9)#1	1,524(3)	1,5453
C(10)-C(11)	1,526(3)	1,5466
C(11)-C(12)	1,525(3)	1,5448
C(12)-C(13)	1,525(3)	1,5468
C(13)-C(14)	1,527(3)	1,5467
C(14)-C(15)	1,539(3)	1,5454
C(15)-C(16)	1,511(3)	1,5529
C(16)-O	1,209(2)	1,2179
C(16)-S	1,778(2)	1,7872
C(2)-C(1)-S	111,81(15)	113,56
C(1)-C(2)-C(3)	114,45(17)	112,48
C(4)-C(3)-C(2)	113,33(17)	111,86
C(3)-C(4)-C(5)	113,11(17)	112,81
C(6)-C(5)-C(4)	113,61(17)	112,13
C(5)-C(6)-C(7)	113,63(18)	112,66

Parámetros geométricos^(a)	Rayos X ^(b)	HF/STO-3G
C(6)-C(7)-C(8)	113,83(18)	112,33
C(7)-C(8)-C(9)	113,23(18)	112,48
C(10)#1-C(9)-C(8)	114,15(18)	112,52
C(9)#1-C(10)-C(11)	112,74(18)	112,29
C(12)-C(11)-C(10)	114,08(18)	112,68
C(11)-C(12)-C(13)	112,37(17)	112,06
C(14)-C(13)-C(12)	114,12(17)	112,64
C(13)-C(14)-C(15)	112,91(17)	112,59
C(16)-C(15)-C(14)	111,81(17)	111,70
O-C(16)-C(15)	124,20(19)	122,57
O-C(16)-S	123,07(17)	123,03
C(15)-C(16)-S	112,73(15)	114,39
C(16)-S-C(1)	101,73(10)	98,31

6.3.3. Análisis espectroscópicos

6.3.3.1 Espectro de masas

Para comprobar la pureza de la muestra una de las técnicas empleadas fue la cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas. El cromatograma de gases y el espectro de masas se muestran en la Figura 6.11. En el cromatograma se observa un único pico con un tiempo de retención de 24,2 min para las condiciones de elusión empleadas, detalladas en el Apéndice II. En el espectro de masas no se observa el ion molecular, sin embargo el ion de mayor relación masa carga es el ion con $m/z = 270$, que corresponde a la mitad del peso molecular, lo que sugiere que la molécula al ionizarse se parte dando origen a

los fragmentos $[\text{SCO}(\text{CH}_2)_{15}]^+$. El pico base tiene relación masa carga = 84 y corresponde a la formación del fragmento $[(\text{CH}_2)_6]^+$ ó bien $[\text{CO}(\text{CH}_2)]_4^+$. También se observan otros iones de gran intensidad con $m/z = 98$ que podría estar relacionado con los iones $[\text{CO}(\text{CH}_2)_5]^+$ ó $[(\text{CH}_2)_7]^+$, el ion con $m/z = 87$ correspondería a $(\text{SCOCH}_2\text{CH})^+$ y el ion con $m/z = 55$ podría deberse a $[\text{COCH}_2\text{CH}]^+$.

Cabe señalar que se realizaron medidas bajando la energía de ionización a 20 eV, pero aun así no se observó el ion molecular.

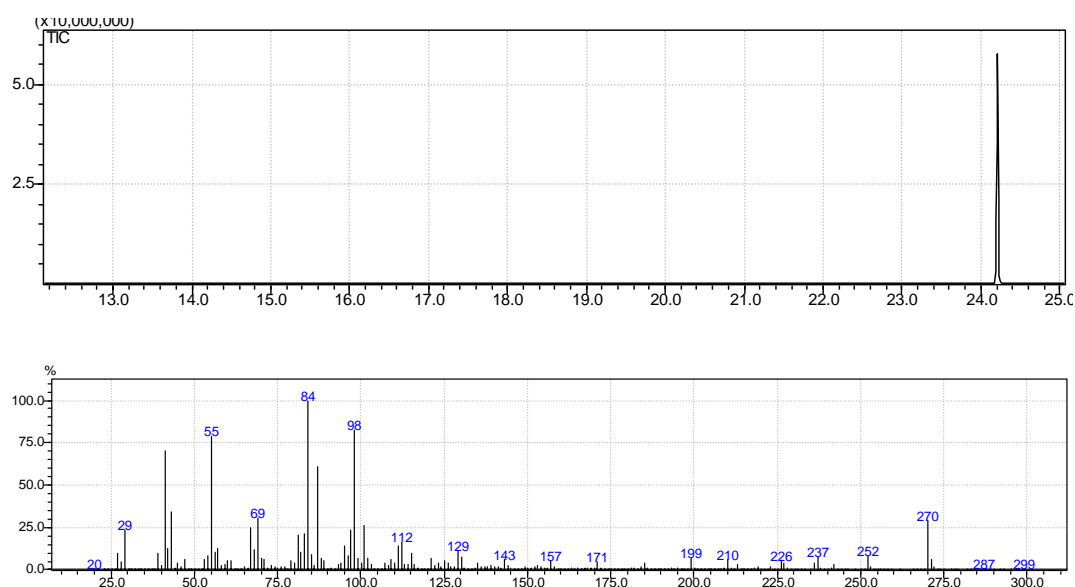


Figura 6.11. (superior) Cromatograma de gases de la ω -heptadecatiolactona dímera. (inferior) Espectro de masas del pico eluído a 24,2 min.

6.3.3.2 Espectros vibracionales

Los espectros FTIR y FTRaman se muestran en la Figura 6.12 observándose que debido a la longitud de la cadena carbonada en ambos espectros las bandas más intensas corresponden a los estiramientos νCH_2 antisimétricos (2996 cm^{-1}) y

simétricos (2855 cm^{-1}). También son claras las bandas correspondientes a los movimientos de tijera (scissor) de los metilénos a 1459 cm^{-1} en el espectro FTIR y a 1445 cm^{-1} en el FTRaman. En el espectro FTIR la banda carbonílica $\nu(\text{C}=\text{O})$ es bastante intensa y se observa a (1690 cm^{-1}) desplazada 20 cm^{-1} por encima que la reportada para el monómero (1670 cm^{-1})², también se observan en este mismo espectro las bandas correspondientes al rocking de los CH_2 a (1102 y 1027 cm^{-1}) y el $\nu(\text{S}-\text{C})=\text{O}$ aparece a 601 cm^{-1} .

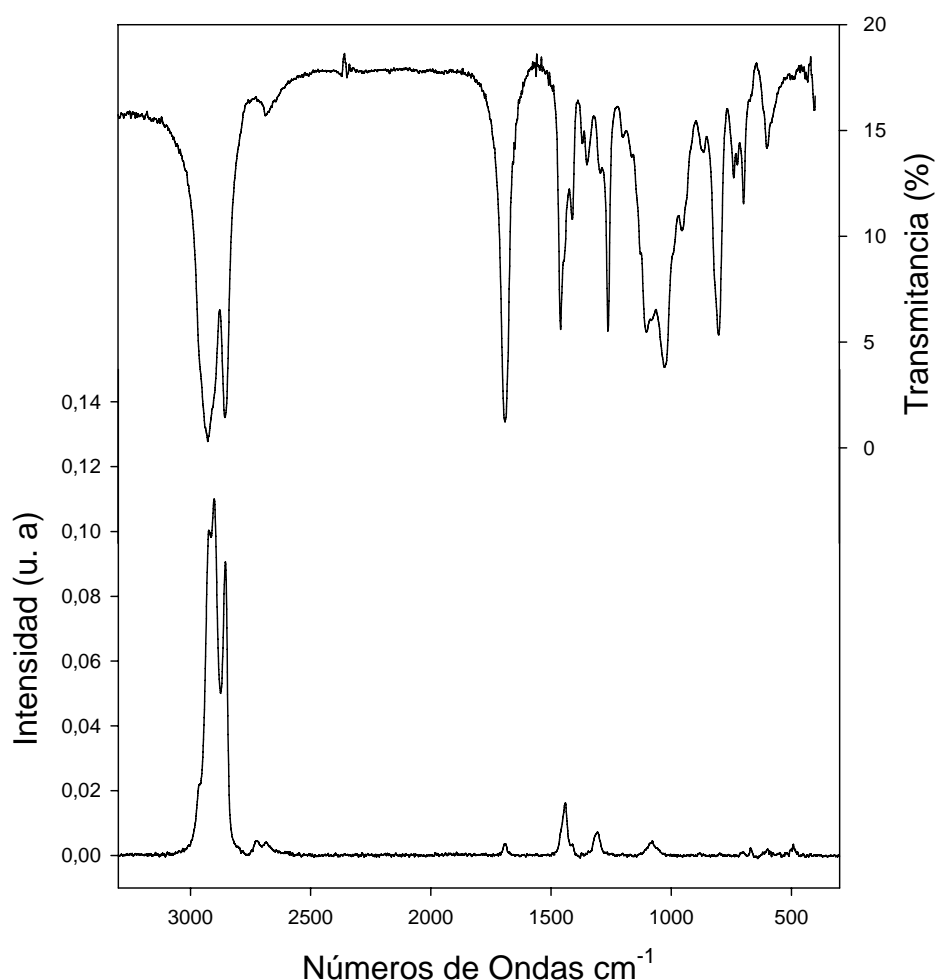


Figura 6.12. Espectros de la ω -heptadecatiolactona dímica (superior) FTIR. (inferior) FTRaman.

6.3.3.3 Espectros RMN

Los espectros ^1H y ^{13}C RMN medidos en CDCl_3 se muestran en la Figura 6.13 junto con la asignación tentativa de las señales observadas, las cuales fueron hechas con ayuda del espectro HSQC mostrado en la Figura 6.14.

En el espectro de RMN- ^1H se distinguen 5 señales anchas que de acuerdo a sus desplazamientos químicos fueron asignadas de la forma siguiente: La señal a campo más bajo con un $\delta=2,86$ ppm se asignó a los metilenos adyacentes al átomo de azufre, el triplete encontrado a $\delta= 2,52$ ppm corresponde a los protones de los carbonos unidos al carbono carbonílico, luego se observa un multiplete entre $\delta=1,40 -1,80$ ppm que integra para 8 átomos de hidrógeno y estaría vinculado con los hidrógenos metilénicos de los carbonos c y b (ver nomenclatura en la Figura 6.13), asimismo se observa otro multiplete con un $\delta=1,1 -1,3$ ppm que integra para 44 hidrógenos y correspondería al resto de los hidrógenos de la cadena carbonada

En el espectro de ^{13}C RMN se distinguen claramente dos señales a $\delta=199,1$ y $198,9$ ppm que sin lugar a duda son asignados a los carbonos carbonílicos (C1 y C17), asimismo se observan dos señales a $\delta=42,8$ y $43,0$ ppm las cuales fueron asignadas a los carbonos metilenos unidos a los grupos carbonilos (C2 y C18). Luego se aprecia un conjunto de señales entre $\delta=24,5$ y $28,5$ ppm que corresponderían a todos los metilenos restantes del esqueleto carbonado, sin embargo no es posible llevar a cabo una distinción detallada de cada uno de ellos; no obstante en el espectro HSQC se observa la correlación de estas señales a un $\delta\sim 28$ ppm con el multiplete a $2,86$ ppm del espectro de protón, lo que indica que los carbonos encontrado en esa región corresponden a los metilenos adyacentes al átomo de azufre.

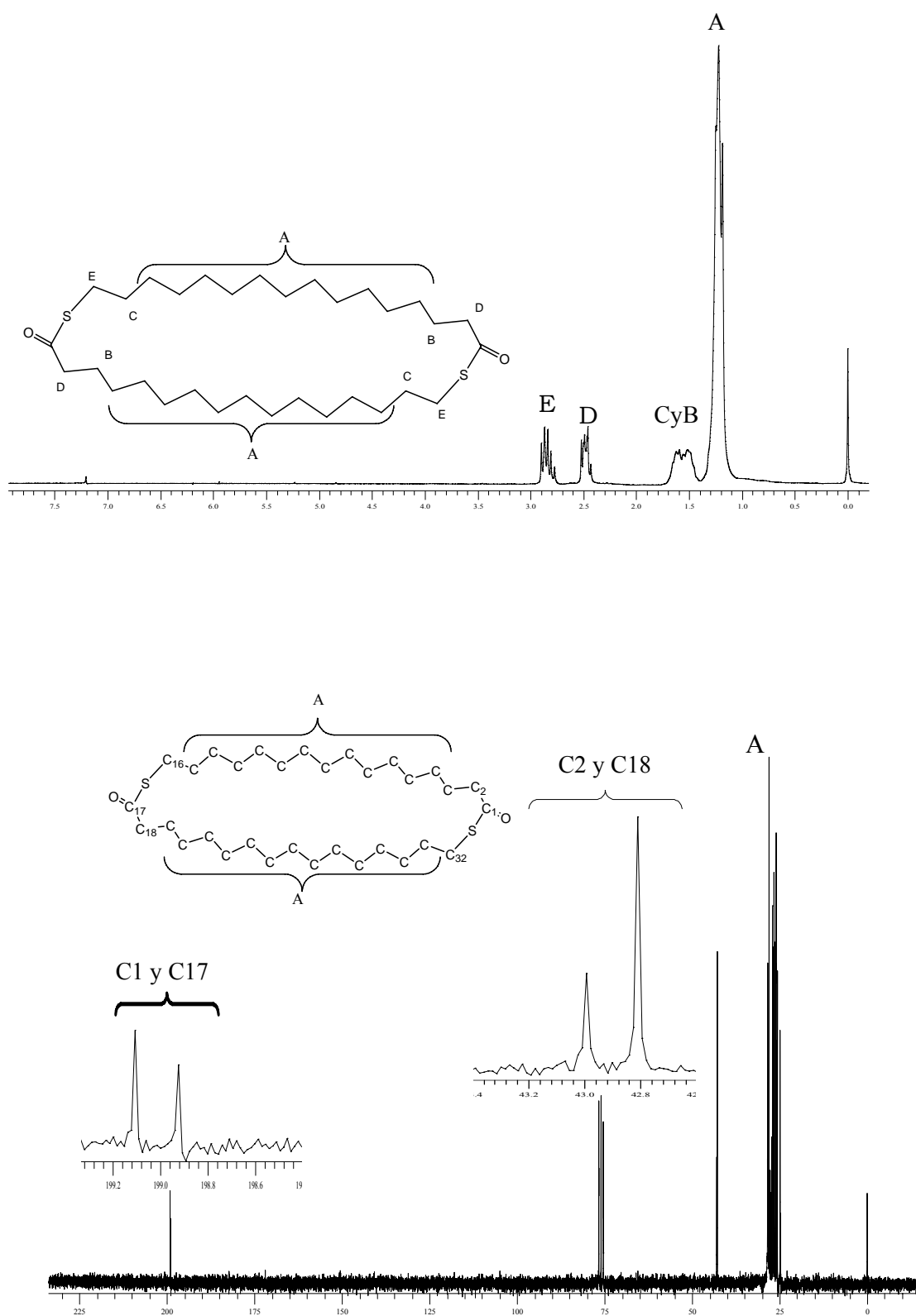


Figura 6.13 . Espectros (superior) ^1H RMN (inferior) ^{13}C RMN de la ω-heptadecatiolactona dmérica.

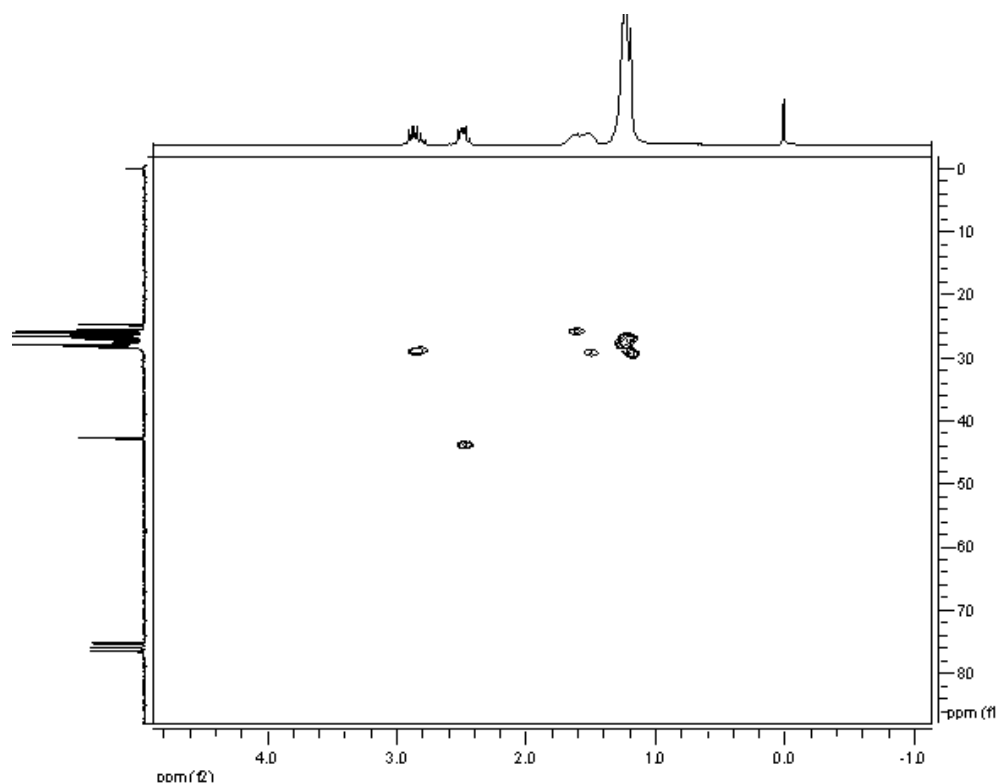


Figura 6.14 Espectro HMQC de la ω -heptadecatiolactona dimérica.

6.3.4 Análisis térmico

Para determinar el comportamiento térmico del dímero obtenido se realizaron medidas de DSC. El termograma obtenido es mostrado en la Figura 6.15, donde se observa una endoterma de fusión con un ΔH_f de 33,94 J/g y una temperatura máxima de pico de 63,3°C. La curva muestra una alta estabilidad térmica.

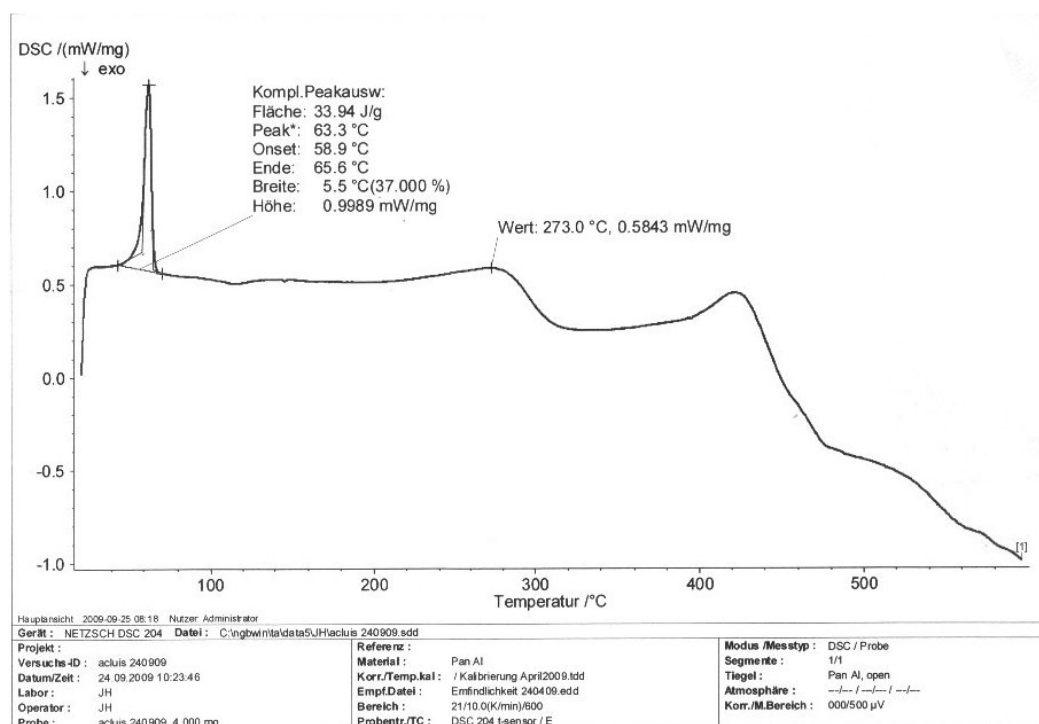


Figura 6.15. Termograma de la ω -heptadecatiolactona dímica.

6.4. Resumen

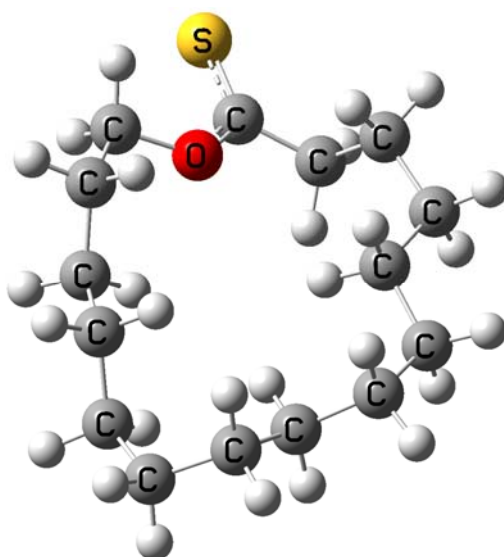
Se caracterizó la especie caprotiolactona en su forma dímica por diversas técnicas como FTIR, FTRaman, RMN, GC-MS y por difracción de rayos X se obtuvo su estructura cristalina. Se sintetizó el dímero de la ω -hexadecatiolactona el cual fue estudiado a través de sus espectros FTIR, FT-Raman, Masas; DSC y TGA y la estructura cristalina permitió conocer sus propiedades estructurales.

REFERENCIAS

- (1) Bhar, D.; Chandrasekaran, S. *Tetrahedron* **1997**, 53, 11835.
- (2) Steliou, K.; Salama, P.; Corriveau, J. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 4969.
- (3) Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Rogers, V.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 4th ed.; Longman Group Limited,: London, 1978, pp 531
- (4) Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Rogers, V.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 4th ed.; Longman Group Limited,: London, 1978, pp 498
- (5) Lee, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3440.

CAPÍTULO 7

ω -Hexadecationolactona



7.1. *Introducción*

En base a los resultados obtenidos hasta ahora en este trabajo de tesis, surgió la idea de estudiar una clase de moléculas muy similares, las tionolactonas, se trata de isómeros de las tiolactonas en las cuales el átomo de azufre intercambia su posición con el átomo de oxígeno, formando éste último parte del anillo. Ya que este tipo de moléculas también poseen estructuras cíclicas, se espera que su comportamiento estructural sea similar al de las tiolactonas.

En este capítulo se describe la obtención de la molécula 1-oxaciclohexadecan-2-tione (ω -hexadecationolactona). Además se reporta su espectro de FTIR y de FTRaman junto con el espectro fotoelectrónico He I y sus espectros de RMN.

7.2. Preparación de la muestra

La tionolactona fue preparada mezclando 10 mmol del reactivo de Lawesson ((MeO)₂Ph₂P₂S₄) como agente tionante con 5 mmol de la pentadecanolactona, como ha sido previamente reportado por Kraft y colaboradores.¹ La síntesis se llevó a cabo en reflujo con 10 ml de tolueno durante 6 horas, al cabo de las cuales no se observó la presencia de los reactivos de partida por cromatografía de capa fina. Luego se evaporó la mayor cantidad de solvente bajo presión reducida y se purificó la muestra por cromatografía de columna usando como fase estacionaria sílica gel y como eluyente una mezcla de éter / hexano en una relación 95:5. La identidad y pureza de la muestra se determinó por medio del espectro IR, por GC-MS comparando los resultados con los datos reportados en la bibliografía.¹

7.3. Análisis espectroscópicos

7.3.1. Espectro de masas

Para comprobar la pureza de la muestra una de las técnicas empleadas fue la cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas. El cromatograma de gases y el espectro de masas se muestran en la Figura 7.1. En el cromatograma se observa un único pico con un tiempo de retención de 18,05 min para las condiciones de elución empleadas, detalladas en el

Apéndice II. Además, en el espectro de masas puede observarse la presencia de un ion con una relación $m/z = 256$, que coincide con el peso molecular de la ω -hexadecationolactona. El fragmento iónico de mayor relación m/z (223) que se observa en el espectro estaría relacionado con la pérdida de HS^+ de la molécula. Seguido de este ión encontramos uno con relación $m/z = 205$ que se podría asociar con la formación del ion $[\text{M}^+ - \text{HS} - \text{H}_2\text{O}]$.

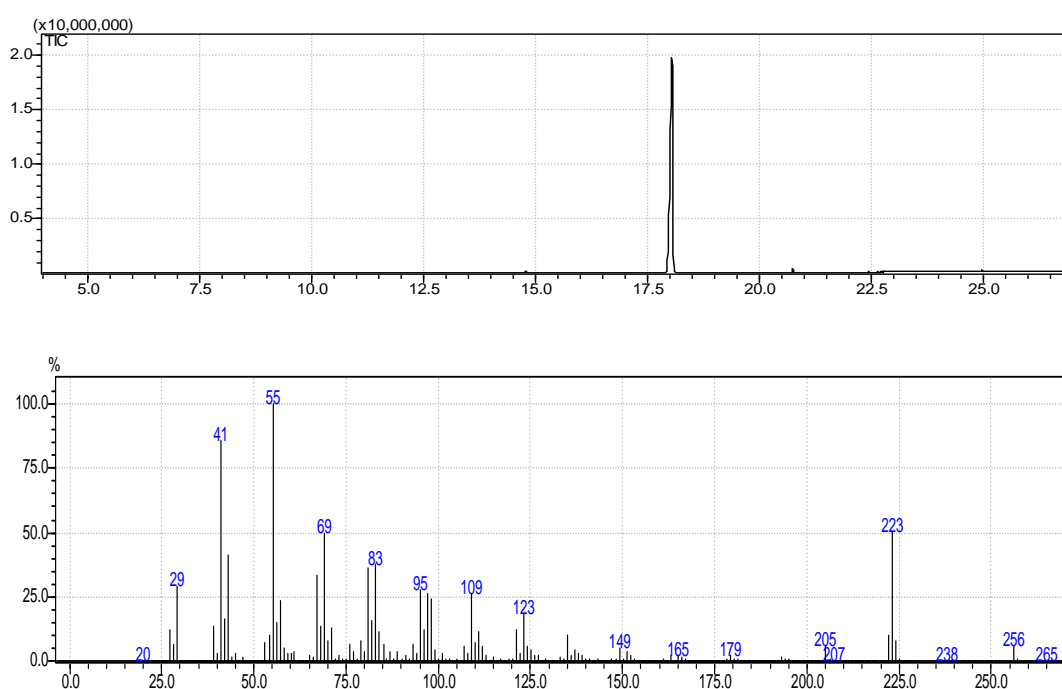
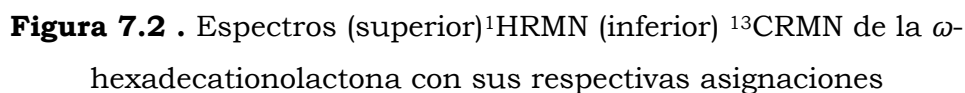


Figura 7.1. (superior) Cromatograma de gas de la ω -hexadecationolactona, (inferior) Espectro de Masa correspondiente al pico eluido a 18,05 min.

7.3.2. Espectros RMN

Los espectros ^1H y ^{13}C RMN medidos en CDCl_3 se muestran en la Figura 7.2 junto con la asignación correspondiente a las señales observadas, las cuales fueron hechas en base a los datos de la literatura¹ y corroboradas con el espectro HMQC mostrado en la Figura 7.3. En el espectro de ^1H RMN se observan 5 señales, tres de la cuales corresponden a señales anchas y otras dos pueden reconocerse como tripletes. El triplete desplazado a campo más bajo $\delta = 4,47$ ppm, fue asignado a los protones del metileno unido al átomo de oxígeno, el triplete encontrado a $\delta = 2,81$ ppm corresponde a los protones del carbono unido al carbono carbonílico, luego se observa un multiplete entre $\delta = 1,71 - 1,80$ ppm que integra para 4 átomos de hidrógeno y estaría vinculado con los hidrógenos metilénicos de los carbonos 3 y 14, asimismo se observa otro multiplete con un $\delta = 1,44 - 1,52$ que integra para dos hidrógenos y fueron vinculados a los hidrógenos del carbono 4 (ver espectro ^{13}C RMN para la numeración), finalmente el multiplete observado entre 1,26-1,37 ppm integra para 18 hidrógenos y corresponde a los metilenos intermedios.

En el espectro de ^{13}C RMN se observan como era de esperarse 15 señales. La señal encontrada a campo más bajo con un $\delta = 224,8$ ppm es asignada sin lugar a duda al carbono 1, debido a su hibridación sp^2 , luego se encuentra otra señal a 72,44 ppm, cuyo valor de desplazamiento químico indica que el átomo de carbono está unido a otro átomo muy electronegativo, además en el espectro HMQC se observa la correlación de esta señal con el triplete con $\delta = 4,47$ ppm, por lo que fue asignada al carbono 15, el cual está directamente unido al átomo de oxígeno. Asimismo encontramos una señal a 47,49 ppm que por su correlación con el triplete a 2,81 ppm del espectro de protón observada en el espectro



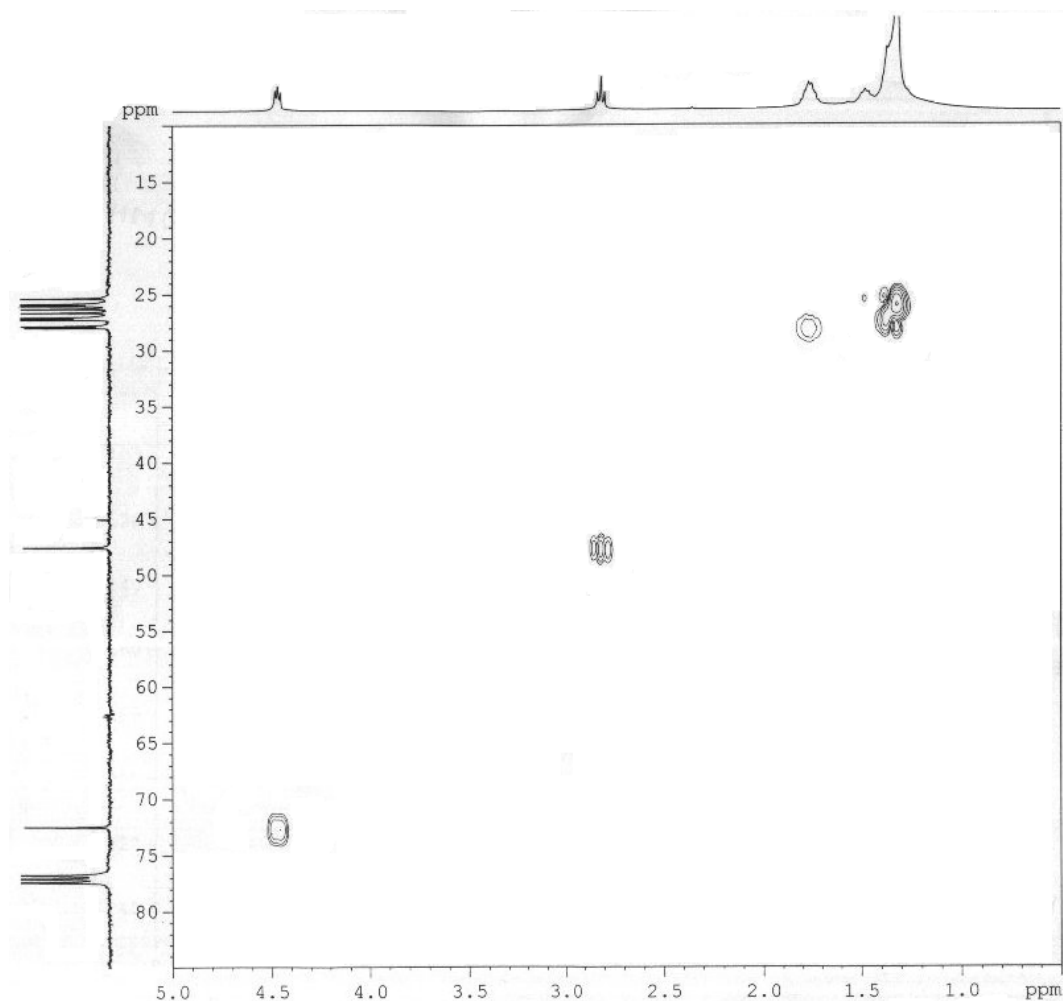


Figura 7.3 . Espectro HMQC de la ω -hexadecationolactona.

7.3.3. Espectros vibracionales

El espectro de IR y Raman de la ω -hexadecationolactona han sido medidos en fase líquida y son mostrados en la Figura 7.4. Los resultados provenientes de los cálculos teóricos fueron usados para asignar las bandas más intensas observadas en los espectros vibracionales encontrándose una buena reproducción con los datos experimentales. Debido a la longitud de la cadena carbonada, las banda más intensa tanto en el espectro FTIR como en el FTRaman corresponden a los modos fundamentales de estiramientos νCH_2

antisimétrico (2928 cm^{-1}) y simétricos (2856 cm^{-1}), también son claras las bandas correspondientes a los movimientos de tijera (scissor) de los metilenos a 1459 cm^{-1} en el FTIR y a 1463 en el FTRaman. Las bandas a 1277 , 1200 y 1099 cm^{-1} en el FTIR están relacionadas con los movimientos de roking de los metilenos ρCH_2 , $\nu_{\text{as}}\text{C-CS-O}$ y $\nu\text{C=S}$, respectivamente.

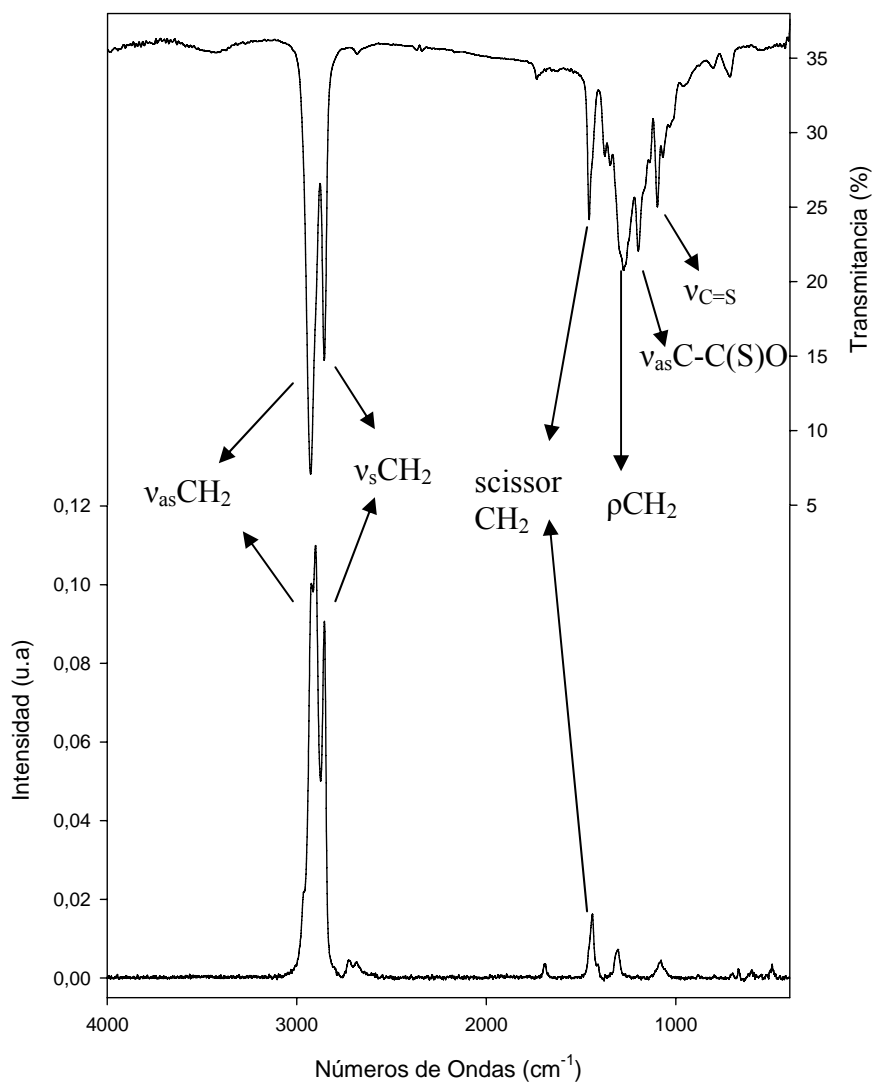


Figura 7.4. Espectros de la ω -hexadecan-1-ol (superior) FTIR (inferior) FT-Raman.

7.3.4. Espectro fotoelectrónico He I

El espectro fotoelectrónico de la ω -hexadecationolactona fue medido en fase gaseosa. Debido a la poca volatilidad de la especie fue necesario adaptar un sistema de calentamiento de la muestra que permitiese su medida. El espectro obtenido es presentado en la Figura 7.5. Las energías de ionización observadas experimentalmente (EI en eV), y los caracteres son listados en la Tabla 7.1.

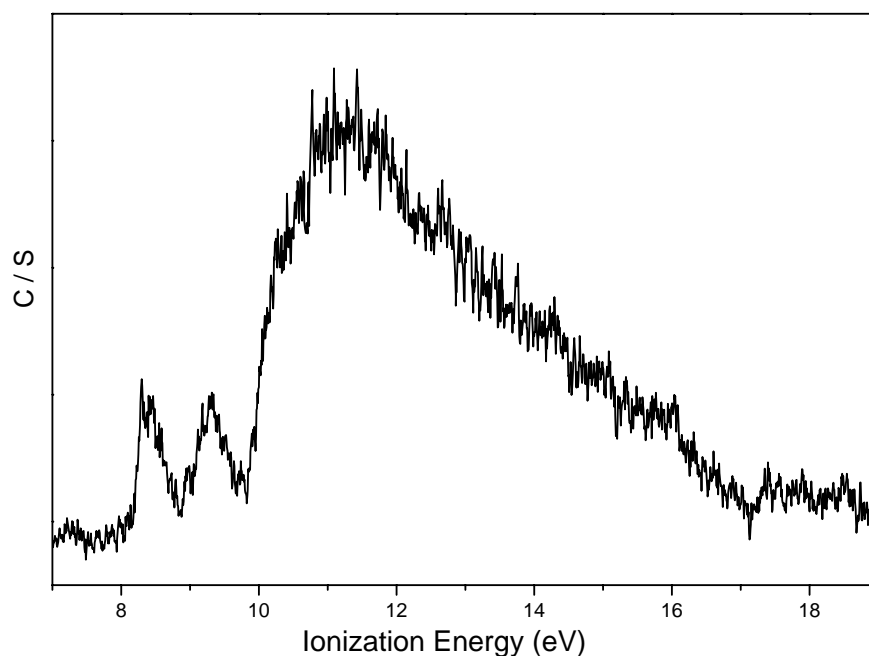


Figura 7.5. Espectro fotoelectrónico de la hexadecationolactona en fase gaseosa.

Debido al tamaño de la molécula no se pudieron llevar a cabo cálculos al nivel de OVGF, por lo que no se pueden comparar las energías de ionización experimentales con las calculadas y así tener una mayor certeza en la asignación hecha, sin embargo la asignación propuesta se realizó en base a asignaciones encontradas en la bibliografía² para esta familia de compuestos y a la representación gráfica de los orbitales moleculares ocupados de más alta energía de la molécula en estudios obtenidos por el cálculo de NBO (Figura 7.6).

Dos señales aparecen a 8,3 y 9,5 eV. El bajo valor de energía de la primera de ellas indica que esta banda está asociada con un proceso de ionización de un orbital no enlazante localizado sobre el átomo de azufre (n_S).

Estudios reportados utilizando espectroscopía fotoelectrónica de He I y He II para las moléculas γ -butirotionolactona, 3-metil- γ -butirotionolactona y 5-metil- γ -butirotionolactona², indican que la segunda y tercera banda presentan un considerable carácter π debido al aporte del oxígeno, sin embargo los resultados de NBO obtenidos con la base 6-311++G** (Figura 7.6) predicen que el segundo orbital ocupado de más alta energía en la hexadecationolactona es el $\pi_{C=S}$ seguido del orbital n_O .

Tabla 7.1. Energías de ionización (EI) experimentales (eV) conjuntamente con los caracteres de los orbitales moleculares para la hexadecationolactona

EI (eV)	OM	Caracteres
8,3	67	n _S
9,3	66 ,65	π _{C=S}

A mayores energías, aparece un grupo de bandas solapadas entre 10 y 17 eV, las cuales pueden ser asignadas a las ionizaciones de los orbitales n_O y σ_{CH2}.

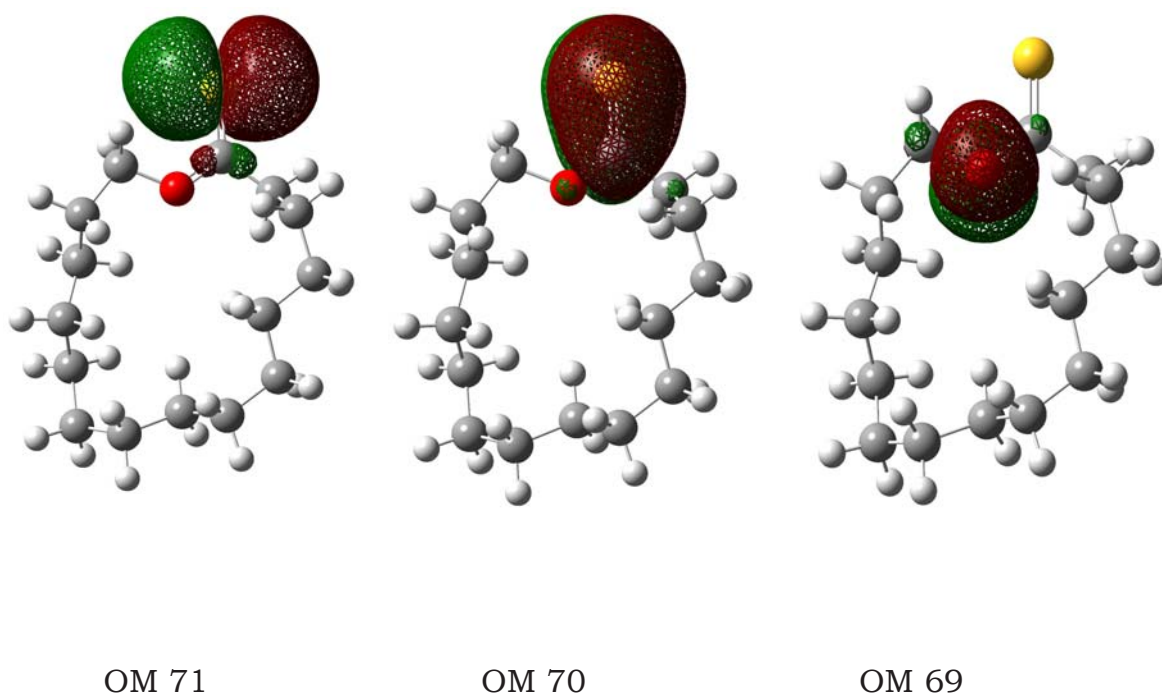


Figura 7.6. Representación gráfica de los tres HOMOs (orbitales moleculares ocupados de más alta energía) de la hexadecationolactona.

Cabe mencionar que se intentó con el mismo método de síntesis usado para esta molécula, la obtención de miembros de esta familia con tamaño de anillo equivalente a las tiolactonas estudiadas en este trabajo de tesis, sin embargo no se logró el aislamiento de las mismas, ya que por alguna razón hasta ahora desconocida el reactivo de Laweson con lactonas de anillo intermedio da productos colaterales que no pueden ser separados por cromatografía de columna.^{3,4} Se prevé la utilización de otros métodos de síntesis en futuros trabajos.

7.4. Resumen

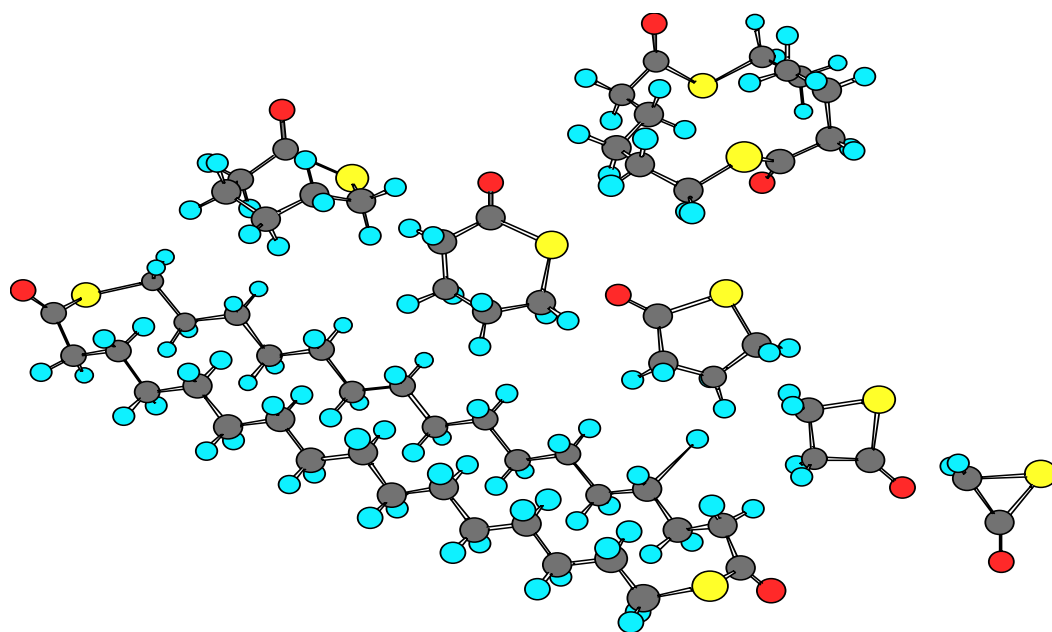
Se sintetizó la molécula hexadecationolactona, la misma fue caracterizada por sus espectros de masas, ¹H-RMN, ¹³CRMN, FTIR y FTRaman, además se midió el espectro fotoelectrónico He I, encontrándose que la primera banda está vinculada con los pares de electrones libres del átomo de azufre y la segunda banda con el orbital π_{CS} .

REFERENCIAS

- (1) Philip, K.; Riccardo, C. *Synlett* **1997**, 1997, 600.
- (2) Pan, J. F.; Huang, W.; Chin, W. S.; Huang, H. H.; Mok, C. Y. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, 88-91, 91.
- (3) Curphey, T. J. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 371.
- (4) Curphey, T. J. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6461.

CAPÍTULO 8

Conclusiones y perspectivas



8.1. Introducción

A lo largo de los capítulos que componen este trabajo de tesis doctoral se ha presentado la síntesis y el estudio de las propiedades vibracionales, conformacionales y estructurales de compuestos pertenecientes a la familia de las tiolactonas. Las conclusiones generales del mismo se enmarcan dentro de los objetivos planteados y la sistematización de los resultados alcanzados nos ayudará a entender mejor el comportamiento conformacional de este tipo de moléculas.

Se obtuvieron compuestos que son líquidos a temperatura ambiente con muy baja presión de vapor y compuestos sólidos en condiciones normales de presión y temperatura. La importancia del grado de agregación de las sustancias sintetizadas radica en el tipo de medidas experimentales que se pueden realizar para su posterior estudio.

El estudio sistemático de las propiedades vibroconformacionales y estructurales de los compuestos pertenecientes a la familia de las tiolactonas fue posible gracias al uso de una amplia gama de técnicas experimentales que incluyeron técnicas vibracionales de FTIR y Raman, técnicas de cristalización in-situ para la medida de difracción de rayos X a bajas temperaturas para compuestos líquidos a temperatura ambiente. También se utilizó la espectroscopía fotoelectrónica para complementar el análisis de las propiedades de enlace de estas sustancias.

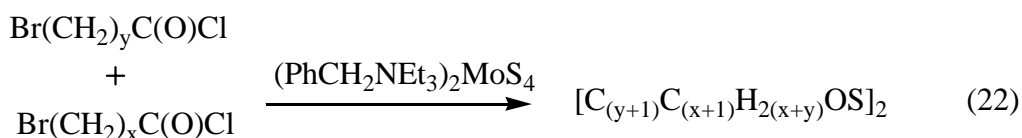
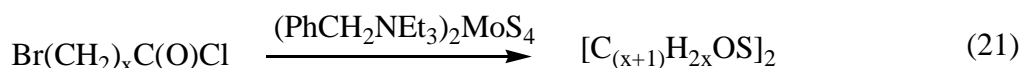
Para los miembros más livianos de la familia estudiada fue posible el estudio de la fotólisis UV-Vis en matriz de argón.

8.2. Síntesis química

Uno de los objetivos primarios de este trabajo de investigación fue la síntesis de tiolactonas con diferentes tamaños de ciclo. Si bien la ruta sintética empleada fue siempre la misma, las condiciones experimentales óptimas utilizadas para la obtención de cada una de las especies fueron diferentes. Sin embargo los factores que regulan la formación de especies dímeras obtenidas sólo en algunos miembros de la serie estudiada, aún quedan fuera de explicación. En un principio se consideró que el solvente

empleado podría tener alguna influencia en este comportamiento, ya que las especies dimeras reportadas habían sido obtenidas en acetonitrilo, razón por la que se repitió con este solvente, la síntesis de las especies obtenidas inicialmente en cloroformo, no obstante los resultados dieron sólo las especies monoméricas.

Por otra parte focalizados en comprender las condiciones de reacción que conducen a la formación de dímeros y que podían ofrecer la posibilidad de obtener politiolactonas asimétricas $[C_{(y+1)}C_{(x+1)}H_{2(x+y)}OS]_2$ o simétricas $[C_{(x+1)}H_{2x}OS]_2$ en función de si una mezcla o un sólo bromo halogenuro de acilo eran empleados en reacciones de transferencia de azufre descritas por las ecuaciones 21 y 22 respectivamente, se realizó una síntesis en acetonitrilo mezclando simultáneamente tetratimolibdato de benciltriethylamonio con cloruro de 5-bromovalerilo $[Br(CH_2)_4C(O)Cl]$ y cloruro de 6-bromohexanoilo $[Br(CH_2)_5C(O)Cl]$ (usados previamente en la obtención de la valero y la caprotiolactonas respectivamente).



El resultado de la síntesis consistió en una mezcla de productos líquido y sólido que fue analizada mediante GC-MS encontrándose 3 picos de distinta intensidad y tiempo de retención cuyos espectros de masas arrojaron patrones de fragmentación iguales a los de las especies valeriolactona y caprotiolactona en

su dos formas (monómero y dímero) obtenidas previamente (Figura 8.1), lo que permite concluir que este esquema de reacción no es una método factible en la obtención de poliolactonas asimétricas.

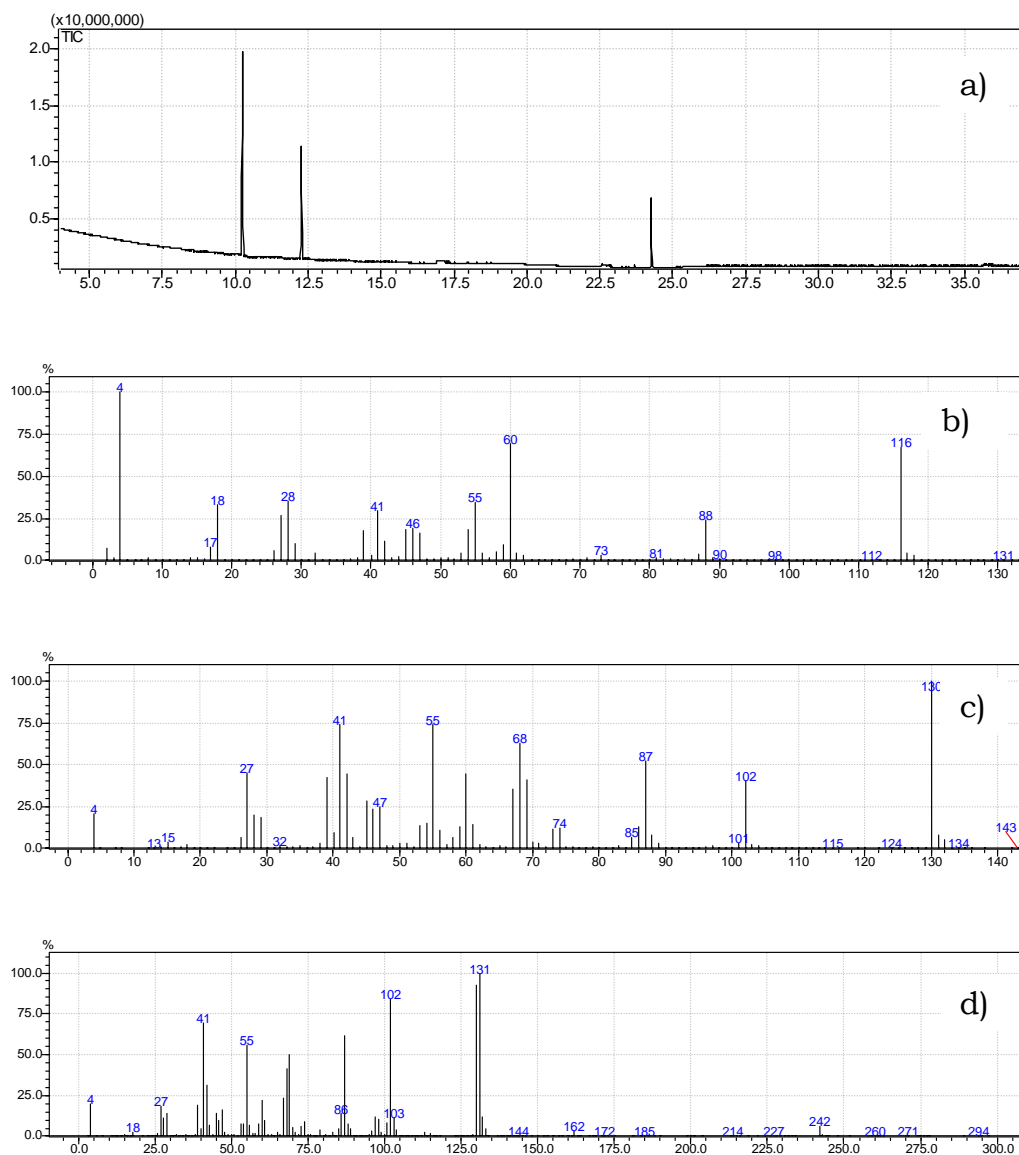


Figura 8.1 (a) Cromatograma de gases del producto obtenido mezclando bromo halogenuros de acilo. (b) Espectro de masas del pico eluido a 10,3 min. (c) Espectro de masas del pico eluido a 12,3. (d) Espectro de masas del pico eluido a 24,3 min.

8.3. Energías de tensión y espectros vibracionales

Como parte de los otros objetivo planteados que consistían en conocer las propiedades estructurales y conformacionales de las tiolactonas, dos de los puntos que fueron analizados en detalle son los espectros vibracionales y la evaluación de la tensión anular de estas moléculas; la cual es resumida y comparada con sus respectivos esteres cíclicos (Lactonas) en la Tabla 8.1.

Tabla 8.1. Comparación entre las energías de tensión (kcal/mol) de las tiolactonas con sus respectivas lactonas

	β-propio (n*=4)	γ-butiro (n*=5)	δ-valero (n*=6)	ϵ-capro (n*=7)
Lactona	22,7 ^(a)	7,8 ^(a)	10,2 ^(a)	10,7 ^(d)
Tiolactona	16,4 ^(b)	3,84 ^(b)	7,54 ^(c)	8,62 ^(c)

^(a) Calculada con CBS-Q.¹ ^(b) Obtenida con G2MP2. ^(c) Calculada con MP2/6-311++G**. ^(d) Obtenida con MM3.² * n= número de átomos que forman el anillo.

Los valores de energía mostrados en la Tabla anterior señalan una buena correlación en la tendencia para ambas familias, encontrándose que la energía de tensión más baja corresponde a las especies de cinco miembros y no a las de siete miembros como se habría esperado, teniendo en cuenta de que la energía de tensión debería disminuir al incrementar el tamaño del ciclo.

Este resultado puede ser atribuido a que el incremento en el número de átomos de carbono en el anillo permite que el átomo de azufre y el carbono carbonílico adquieran valores de ángulos de enlace cercanos a la geometría esperada de acuerdo al tipo de hibridación que presentan, angular ($109,5^\circ$) y trigonal plana (120°) respectivamente; forzando a los carbonos vecinos a adquirir valores de ángulos de enlace lejanos a la geometría tetraédrica ($109,5^\circ$) típica de la hibridación sp^3 que poseen cada uno de ellos. Este hecho puede ser notado en los valores de ángulos obtenidos experimentalmente y calculados para las moléculas estudiadas, los cuales son resumidos en la Tabla 8.2. Puede apreciarse que los átomos de carbono con hibridación sp^3 tienen valores de ángulo de enlace más cercanos a $109,5^\circ$ en la molécula γ -butirotiolactona y que a medida que se incrementa el tamaño del anillo el ángulo de enlace aumenta, siendo este efecto más marcado en la ε -caprotiolactona.

Este hecho es coincidente con la tendencia observada en los polígonos regulares, tal como se puede apreciar en la Figura 8.2 donde se muestran los ángulos internos de los polígonos regulares con números de lados equivalentes al número de átomos de las moléculas estudiadas, notándose que en el pentágono (polígono de geometría similar a la γ -butirotiolactona) los ángulos internos toman el valor de 108° .

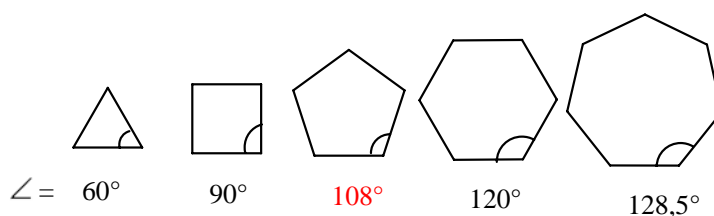
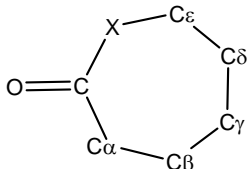


Figura 8.2 Ángulos internos de polígonos regulares de geometría equivalente a las moléculas estudiadas.

En la Figura 8.3, se representa en forma gráfica la tendencia en la energía de tensión anular calculada según el método hiperhomodesmótico para las tiolactonas estudiadas en este trabajo de tesis mediante distintos métodos de cálculos. Además se incluye la molécula hipotética más pequeña de esta familia de compuestos *la etatiolactona* con tres átomos en su estructura anular y que dado su tamaño fue posible desarrollar cálculos al nivel de G3, obteniéndose un valor de 30,65 kcal/mol.

Los resultados muestran, además, el excelente acuerdo entre el nivel MP2 (con ambos conjuntos de función base) y los métodos más sofisticados G2MP2 y G3. Al igual que el caso de las lactonas el método B3LYP subestima los valores de energía de tensión, aunque como se muestra para las tiolactonas de manera sistemática.

Tabla 8.2. Comparación de los ángulos de enlace calculados al nivel de aproximación B3LYP /6-311++G** y los obtenidos experimentalmente por difracción de rayos -X de las tiolactonas estudiadas con los de sus homólogos oxigenados lactonas calculados al mismo nivel.

	Ángulos de enlace (°)													
	C-X-(C=O)		X(C=O)Ca		(C=O)Ca-Cβ		Ca-Cβ-Cγ		Cβ-Cγ-Cδ		Cγ-Cδ-Cε		C-C-X	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
β-propiotiolactona	76,43	77,27(5)	94,93	94,55(7)	95,71	95,68(9)							92,93	92,42(7)
β-propiolactona	91,90	---	94,17		83,85								90,09	---
γ-butirotiolactona	93,09	---	109,99	---	108,34	---	107,33	---					106,01	---
γ-butirolactona	110,95	---	109,09	---	103,67	---	101,92	---					105,52	---
δ-valerotiolactona	106,00	106,80	120,30	121,19(6)	117,52	117,26(7)	112,48	111,83(8)	111,99	111,18(8)			114,54	113,33(6)
δ-valerolactona	122,58	---	118,66	---	115,70	---	109,15	---	109,23	---			113,72	---
ε-caprotiolactona	106,73	---	119,90	---	114,58	---	115,78	---	116,89	---	115,30	---	116,31	---
ε-caprolactona	122,75	---	118,73		113,93	---	114,38	---	114,80	---	114,69	---	113,91	---

X= S ó O

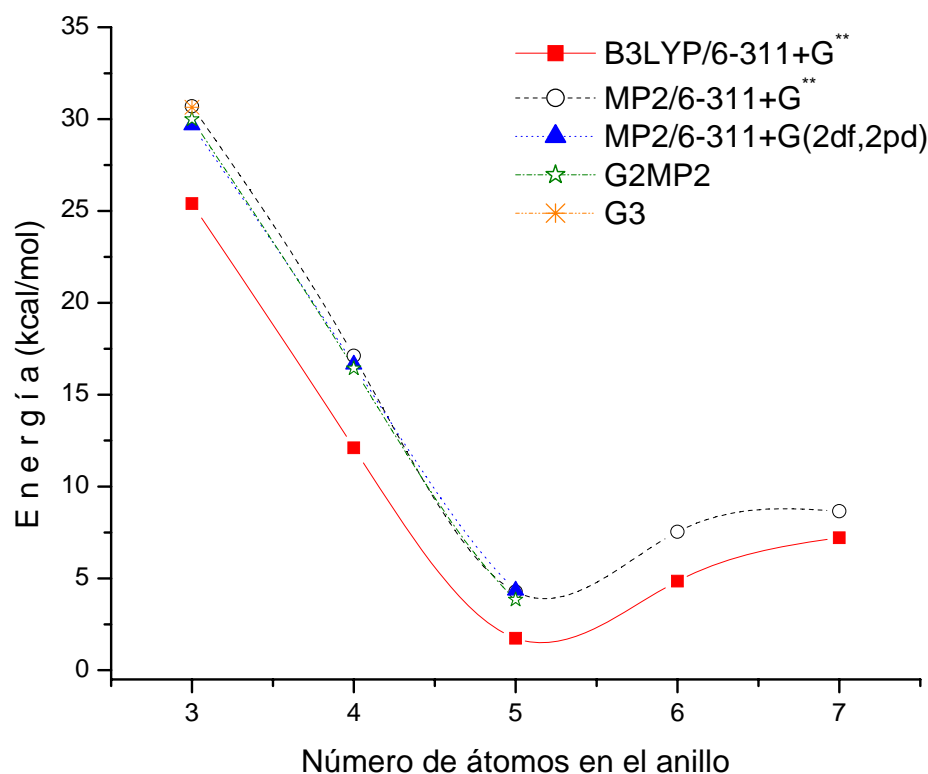


Figura 8.3 Representación gráfica de la tendencia en la energía de tensión de las tiolactonas.

Se ha reportado que el incremento de la energía de tensión en las lactonas, se ve reflejado en un desplazamiento a mayores frecuencias de los modos vibracionales que involucran al heteroátomo.³ Esto puede ser debido a que las lactonas al incrementar el número de átomos de carbono en el anillo no sólo distorsionan los ángulos de enlace de los carbonos vecinos al grupo carbonilo y al heteroátomo, sino que además distorsionan el ángulo de enlace alrededor del oxígeno sp^3 , alejándolo del valor de $109,5^\circ$ esperado. Este comportamiento se puede notar en los valores de ángulos listados en la Tabla 8.2. Esta distorsión puede

ser el efecto responsable por el cual los modos de estiramiento relacionados con estos grupos ($\text{CH}_2\text{-O}$ y O-C=O) se desplacen a valores de frecuencias más altas tal como ha sido reportado previamente por Saiyasombat y colaboradores.³

En las tiolactonas el desplazamiento a altas frecuencias en el modo de estiramiento del átomo de azufre con sus carbonos vecinos no es notado, tal como es posible observar en la Tabla 8.3 donde son reportadas las frecuencias vibracionales correspondientes a los modos del grupo tiocarbonilo de las tiolactonas estudiadas en este trabajo de tesis. Este comportamiento puede ser atribuido al hecho de que las menores energías de tensión presentes en tiolactonas no afecta el ángulo de enlace del átomo de azufre no se ve afectado al incrementar el tamaño del anillo, manteniéndose siempre cercano al valor esperado para su configuración angular ($109,5^\circ$) (ver Tabla 8.2)

Tabla 8.3. Comparación de algunos modos de vibración característicos del grupo central –C(O)S– de tiolactonas obtenidos por métodos experimentales (IR, Raman) y cálculos teóricos al nivel de B3LYP/6-311++G**. Todas las frecuencias están expresadas en cm⁻¹)

	β-propiotiolactona			γ -butirotiolactona			δ-valerotiolactona			ε-caprotiolactona		
	FTIR_{liq}	Raman_{liq}	Calculado	FTIR_{liq}	Raman_{liq}	Calculado	FTIR_{liq}	Raman_{liq}	Calculado	FTIR_{liq}	Raman_{liq}	Calculado
νC=O	1763	1759	1854	1704	1702	1793	1664	1663	1753	1667	1663	1751
νS-(C=O)	656	662	650	628	632	617	601	591	580	595	597	586
νS-CH₂	---	739	738	685	687	680	701	695	653	662	664	648

8.4. Energías de ionización

Las primeras tres energías de ionización de las tiolactonas estudiadas se correlacionan en el diagrama mostrado en la Figura 8.4. Las primeras bandas localizadas en un rango de energía que va desde 9,29 a 9,73 eV fueron asignadas a los orbitales HOMO correspondiente en todos los casos al par libre π formalmente localizado en el átomo de azufre (n_S); las bandas sucesivas observadas en el rango de 9,44 a 9,81 eV se asignaron como originadas por un proceso de ionización que involucra a un orbital no enlazante de los átomos de oxígenos, llamado lp_{n_O} . Las bandas que aparecen a mayores energías encontradas entre 11,07 y 12,25 eV tienen origen en transiciones que involucran orbitales π de los grupos carbonilo ($\pi_{C=O}$).

La característica más resaltante es el desplazamiento de los 3 niveles hacia menores energías yendo desde la β -propiotiolactona hacia la ε -caprotiolactona, lo que indica que los 3 orbitales más externos son menos estabilizados a medida que se incrementa el tamaño del anillo. Una posible causa de esta variación puede estar relacionada con el efecto mesomérico o de conjugación electrónica presente en el grupo $-C(O)S-$, ya que las interacciones de resonancia en este grupo son dominadas por los orbitales fuera del plano (a'')* $\pi_{C=O}$ y n_S .⁴ Así, para considerar las interacciones intramoleculares más importantes presentes en estas especies, las energías de interacción donador--->aceptor para las tiolactonas han sido evaluadas usando el análisis de población NBO. Dos interacciones energéticamente relevantes alrededor el grupo $-SC(O)-$ fueron especialmente analizadas,^{4,5} (a) “interacción mesomérica” o la transferencia de carga desde el par de electrones libres con simetría π (n''_S) hacia el orbital vacío $\pi^*_{C=O}$, la cual es una medida de la deslocalización dentro del fragmento $-SC(O)-$, y (b)

“interacción anomérica” o transferencia de carga desde el par de electrones libres del átomo de azufre (n_s) hacia el orbital σ_{C-C}^* antienlazante. Al nivel B3LYP/6-311++G(d,p), estas interacciones de NBO son casi iguales energéticamente lo que señala que la interacción de resonancia no es afectada por la estructura molecular de las especies. Es probable que la simetría local plana encontrada alrededor del átomo de carbono carbonílico (sp^2) favorezca una eficiente conjugación electrónica para toda la serie de especies estudiadas aquí.

El efecto inductivo de los grupos CH_2 al incrementar el tamaño del anillo podría influir en el comportamiento observado. Un efecto similar fue reportado por Isaksson y Liljefors en el estudio de espectros fotoelectrónicos de oxamidas cíclicas.⁶

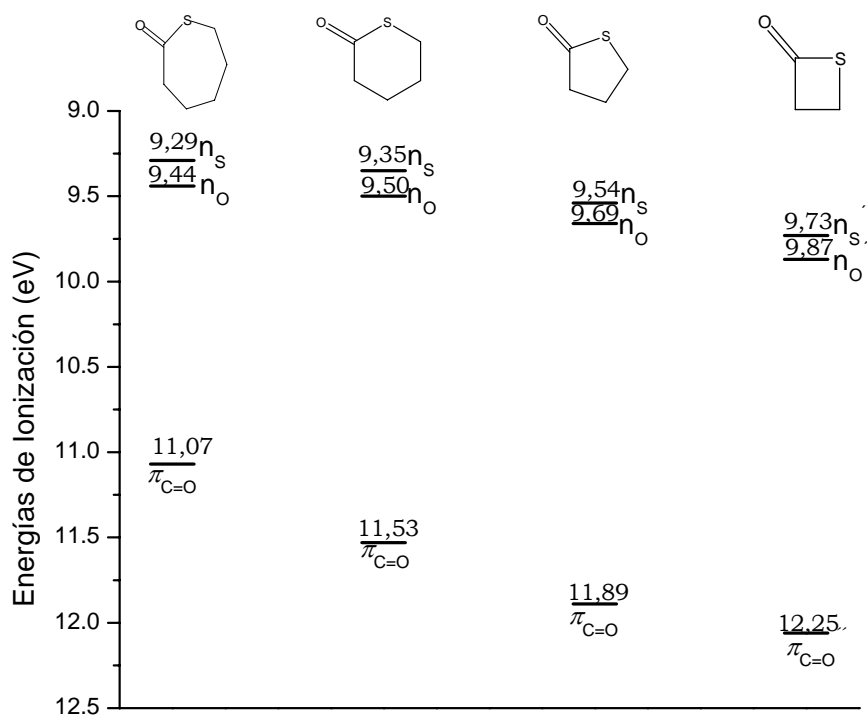


Figura 8.4 Diagrama de correlación de las energías de ionización de las tiolactonas estudiadas

8.5. Fotoquímica inducida por radiación UV-Visible a bajas temperaturas en matrices inertes.

Con el propósito de conocer el comportamiento estructural y conformacional de las tiolactonas se estudió la descomposición fotoquímica en matrices de gases inertes a bajas temperaturas sólo en dos de las especies analizadas, (β -propiotiolactona y γ -butirotiolactona). La baja presión de vapor de las demás sustancias no permitió llevar a cabo este tipo de medidas.

El análisis de los espectros de IR de la β -propiotiolactona y γ -butirotiolactona en matrices de Ar a $\sim 15\text{K}$, antes y después de irradiar con luz UV visible de amplio espectro, dio lugar a la detección de canales fotoevolutivos principales que conducen a la formación de $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{O}$, respectivamente, con la eliminación de azufre. Los productos de estas reacciones se caracterizaron, al menos de manera parcial por sus espectros IR, por comparación de los números de ondas obtenidos experimentalmente con aquellos derivados de los cálculos teóricos y por comparación con los datos provenientes de la literatura. Cabe señalar que la etilcetena no posee estudios vibracionales ni de matrices, por tanto su identificación se fundamentó en la comparación con los resultados provenientes de los cálculos teóricos. Además se observaron otros canales menos importantes, donde se forman especies tales como CO, OCS, $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ y $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$.

8.6. Estructura cristalina

La determinación de la estructura cristalina de algunos de estos compuestos por difracción de rayos X fue de fundamental importancia, ya que con ella se pudo determinar la estructura molecular y la conformación adoptada por los mismos,

confirmando lo que se mencionó en la hipótesis que orienta este trabajo que las tiolactonas de tamaño pequeño e intermedio se ven forzadas a adquirir la conformación antiperiplanar entre el grupo C=O y el enlace S-C. También permitió notar que en las moléculas dímeras el tipo de configuración adoptada es la cabeza-cola quedando los grupos carbonilos en posición anti uno respecto del otro. De central relevancia, pudo determinarse que en estos ciclos de mayor tamaño, el ángulo diedro $\varphi(\text{O}=\text{C}-\text{S}_{\text{anillo}})$ se acerca a cero adquiriendo la conformación syn al igual que los tioésteres alifáticos.

De modo esquemático pueden identificarse los siguientes aspectos más relevantes del trabajo:

- Se sintetizaron compuestos de la familia de las tiolactonas siguiendo y optimizando métodos reportados en la literatura.
- Se determinó la estructura molecular de varios compuestos tio y politiolactonas empleando una combinación de técnicas experimentales que permitieron el conocimiento de la estructura en fase sólida a partir de las medidas de difracción de rayos X a bajas temperaturas para compuestos líquidos y para sólidos a temperatura ambiente.
- El estudio estructural se complementó mediante el empleo de método *ab initio* y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, a través del estudio de la hipersuperficie de energía potencial.

- Se estudiaron las propiedades vibracionales de las moléculas mediante las espectroscopias infrarroja y Raman de transformadas de Fourier, este estudio se complementó con información derivada de la química cuántica.
- La aplicación de las distintas técnicas descritas a los compuestos estudiados permitió la obtención de diferentes resultados. Entre los mas salientes pueden mencionarse la determinación experimental de los parámetros geométricos estructurales en fase sólida, los números de ondas de los modos normales de vibración y otras características menos sistematizadas como desplazamientos químicos de espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), entre otros.

8.7. Perspectivas

Un grupo de moléculas cuyo interés ha aparecido como derivación de este trabajo de tesis doctoral es el estudio de politiolactonas (familia de compuestos escasamente estudiados, que pueden ser clasificados como compuestos macrocíclicos que contienen dos o más grupos tiocarbonilos $-SC(O)-$ dentro del anillo de la molécula) y de las cuales hasta la fecha no se tiene conocimiento de que las propiedades de enlace hayan sido evaluadas.

Las propiedades donantes de electrones que poseen los átomos de azufre ya es un hecho bien conocido. Extensos estudios sobre los tioéteres de corona⁷ y compuestos relacionados mostraron que sus selectividades de enlace pueden ser aumentadas impartiendo a estas moléculas condiciones

geométricas restringidas. En este contexto, el grupo tiolactona puede servir como un sitio de enlace para iones metálicos pesados debido a las propiedades donantes de electrones que posee el átomo de azufre, mientras que el grupo carbonilo imparte una restricción geométrica.

La capacidad de la mezcla tio y oxo-lactonas para actuar como un ligando para la formación de complejos con metales de transición ya fue indicada previamente.⁸ Así, fue observado que los derivados diméricos $[O=CS(CH_2)_2OC(O)(CH_2)_n]_2$, [Figura 8.4] se enlazan al ion $Ag(I)$ a través de los grupos tiolactonas.

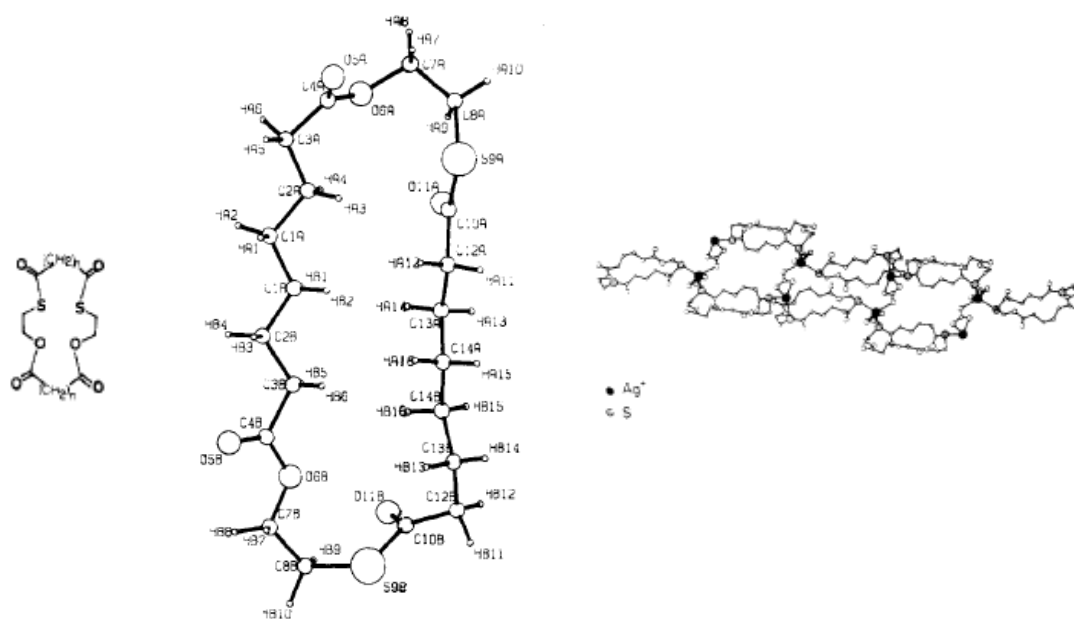


Figura 8.4. Representación esquemática del dímero S,O lactona (izquierda), de la estructura cristalina del dímero S,O lactona con $n = 7$ (centro) y de la estructura cristalina del complejo entre el $AgNO_3$ con el dímero S,O lactona con $n = 4$ (Tomada de la referencia⁸)

En base a los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, particularmente los resultados detallados en el capítulo 6, donde se encontró que algunas tiolactonas dimerizan en su proceso de síntesis y que de acuerdo al patrón de difracción de rayos X estas moléculas adoptan un rearrreglo cola-cabeza, se propone sintetizar nuevas poli-tiolactonas con diferente tamaño de anillo.

La funcionalización del anillo con diferentes sustituyentes unidos al ciclo brindaría la posibilidad de cambiar las propiedades de donación de electrones sobre el átomo de azufre, confiriendo diversas propiedades ligantes a las poli-tiolactonas; para lo cual se propone emplear estas especies en la química de coordinación con metales de transición.

Este trabajo de tesis doctoral también induce al desafío de obtener un abanico de nuevos compuestos derivados de las tiolactonas y tionolactonas, ya sea optimizando la metodología empleada o ensayando otras, enfocándonos particularmente en especies menos estables con una alta tensión en el anillo, específicamente las más pequeñas de estas familias (etatiolactona y etationolactona). Actualmente se ha reportado de la obtención de moléculas similares como la diazirinone⁹ y el oxatiirano a través de reacciones fotoquímicas llevadas a cabo en matrices de gases inertes.

REFERENCIAS

- (1) Bach, R. D.; Dmitrenko, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4598.
- (2) Wiberg, K. B.; Waldron, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7697.
- (3) Saiyasombat, W.; Molloy, R.; Nicholson, T. M.; Johnson, A. F.; Ward, I. M.; Poshyachinda, S. *Polymer* **1998**, *39*, 5581.
- (4) Erben, M. F.; Della Védova, C. O.; Romano, R. M.; Boese, R.; Oberhammer, H.; Willner, H.; Sala, O. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1064.
- (5) Fausto, R. *J. Molec. Struct: Theochem* **1994**, *315*, 123.
- (6) Isaksson, R.; Liljefors, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1980**, 1815.
- (7) Pedersen, C. J. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 254.
- (8) Tor, Y.; Libman, J.; Frolow, F.; Gottlieb, H. E.; Lazar, R.; Shanzer, A. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5476.
- (9) Shaffer, C. J.; Esselman, B. J.; McMahon, R. J.; Stanton, J. F.; Woods, R. C. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1815.

CAPÍTULO 9

Apéndices

9.1. *Apéndice I*

9.1.1. β -propiotiolactona

Tabla 9.1.1.1 Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura de la β -propiotiolactona.

Empirical formula	C ₃ H ₄ O S
Formula weight	88,12 Da
Density (calculated)	1,431 g cm ⁻³
F(000)	368
Temperature	173(2) K
Crystal size	0,3 mm diameter
Crystal color	colorless
Crystal description	cylic
Wavelength	0,71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions	$a = 8,1062 (1) \text{ Å} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 10,3069(2) \text{ Å} \quad \beta = 107,628(1)^\circ$ $c = 10,2734 (1) \text{ Å} \quad \gamma = 90$
Volume	818,03(2) Å ³
Z	8
Cell measurement reflections used	9936
Cell measurement theta min/max	2,87° to 29,39°
Diffraction control software	° Bruker AXS APEX 2 Vers, 2,0-2 2006

Diffractometer measurement device	Siemens SMART three axis goniometer with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO chi + / - 5°
Theta range for data collection°	2,64° to 29,46
Completeness to theta = 29.46°	86,2 %
Index ranges	-10<=h<=9, -14<=k<=14, -13<=l<=13
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers, 2,0-2 2006
Absorption coefficient ¹	0,588 mm ⁻¹
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers, 2,0-2 2006
Max. / min. transmission	0,93 / 0,89
R _(merg) before/after correction ⁰ .	0265 / 0,0207
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers, 6,12 W95/98/NT/2000/ME
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers, 6,12 W95/98/NT/2000/ME
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Reflections collected	19192
Independent reflections	1962 [<i>R</i> _(int) = 0,0206]
Data / restraints / parameters	1810 / 0 / 92
Goodness-of-fit on F ²	1,063
Weighting details	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0,0449*P) ² + 0,1438*P] where P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0270, <i>wR</i> ₂ = 0,0729
R indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0,0295, <i>wR</i> ₂ = 0,0751
Extinction coefficient	0,011(2)
Largest diff. peak and hole	0,319 and -0,206 eÅ ⁻³
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1,2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U _{ij} of the corresponding carbon atom.

Tabla 9.1.1.2 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura para la β -propiotiolactona

	X	y	z	U(eq)
S11	8018(1)	4066(1)	1657(1)	38(1)
O11	7726(1)	1480(1)	1092(1)	45(1)
C11	8287(1)	2349(1)	1860(1)	29(1)
C21	9459(2)	2420(1)	3319(1)	33(1)
C31	9405(2)	3897(1)	3433(1)	36(1)
S12	4766(1)	2781(1)	8506(1)	39(1)
O12	2554(1)	3411(1)	6023(1)	55(1)
C12	3255(2)	2625(1)	6827(1)	31(1)
C22	3236(2)	1153(1)	6867(1)	36(1)
C32	4450(2)	1033(1)	8339(1)	36(1)

Tabla 9.1.1.3 Parámetros de desplazamiento anisotrópico obtenidos del análisis de difracción de rayos X para el β -propiotiolactona. El factor exponencial de los desplazamientos toma la forma $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
S11	50(1)	27(1)	31(1)	1(1)	2(1)	2(1)
O11	55(1)	34(1)	41(1)	-10(1)	7(1)	-4(1)
C11	30(1)	29(1)	28(1)	-1(1)	10(1)	0(1)
C21	34(1)	34(1)	29(1)	2(1)	5(1)	2(1)
C31	39(1)	35(1)	29(1)	-6(1)	4(1)	-3(1)
S12	45(1)	33(1)	33(1)	-2(1)	1(1)	-4(1)
O12	65(1)	42(1)	45(1)	6(1)	-4(1)	9(1)
C12	32(1)	32(1)	31(1)	-3(1)	9(1)	-1(1)
C22	39(1)	30(1)	35(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)
C32	38(1)	31(1)	36(1)	5(1)	6(1)	-1(1)

Tabla 9.1.1.4 Coordenadas de Hidrógenos ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento i ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) β -propiotiolactona

	x	y	z	U(eq)
H2A1	10604	2105	3413	40
H2B1	8987	1981	3951	40
H3A1	8854	4182	4088	43
H3B1	10516	4303	3601	43
H2C2	3713	766	6210	44
H2D2	2102	809	6761	44
H3C2	3887	680	8959	44
H3D2	5494	564	8401	44

Tabla 9.1.1.5. Longitudes de enlace (\AA) y ángulos de enlace ($^\circ$) obtenidos por difracción de rayos X para la β -propiotiolactona

S11-C11	1,7876(11)
S11-C31	1,8389(11)
O11-C11	1,1891(14)
C11-C21	1,5146(15)
C21-C31	1,5288(16)
S12-C12	1,7949(11)
S12-C32	1,8209(12)
O12-C12	1,1734(15)
C12-C22	1,5180(16)
C22-C32	1,5392(16)
C11-S11-C31	76,95(5)
O11-C11-C21	133,83(10)
O11-C11-S11	131,26(9)
C21-C11-S11	94,90(7)
C11-C21-C31	95,72(8)
C21-C31-S11	92,38(7)

C12-S12-C32	77,59(5)
O12-C12-C22	134,57(11)
O12-C12-S12	131,24(9)
C22-C12-S12	94,20(7)
C12-C22-C32	95,64(9)
C22-C32-S12	92,45(7)

9.1.2. δ -valerotirolactona

Tabla 9.1.2.1 Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura de la δ -valerotirolactona

Empirical formula	C ₅ H ₈ O ₂
Formula weight	116,17 Da
Density (calculated)	11,347 g cm ⁻³
F(000)	124
Temperature	188(2) K
Crystal size	0,3 mm diameter
Crystal color	yellow
Crystal description	cylindric
Wavelength	0,71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	$P \bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 6,6573(1) \text{ Å}$ $\alpha = 73,188(1)^\circ$ $b = 6,9608(1) \text{ Å}$ $\beta = 77,789(1)^\circ$ $c = 7,2829(1) \text{ Å}$ $\gamma = 62,946(1)^\circ$
Volume	286,447(7) Å ³
Z	2
Cell measurement reflections used	9935
Cell measurement theta min/max	3,37° to 27,50°
Diffractometer control software	° Bruker AXS APEX 2 Vers, 2,0-2 2006
Diffractometer measurement device	Siemens SMART three axis goniometer with APEX II area detector system
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO chi

	chi + / - 10°
Theta range for data collection°	3,37° to 27,52°
Completeness to theta = 29,46°	78,9 %
Index ranges	-8<=h<=8, -8<=k<=9, 0<=l<=7
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers, 2,0-2 2006
Absorption coefficient ¹	0,438 mm ⁻¹
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers, 2,0-2 2006
Max, / min, transmission	0,97 / 0,86
R _(merg) before/after correction	0,0248 / 0,0204
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers, 6,12 W95/98/NT/2000/ME
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers, 6,12 W95/98/NT/2000/ME
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Reflections collected	22265
Independent reflections	2035 [R _(int) = 0,030
Data / restraints / parameters	1909 / 0 / 65
Goodness-of-fit on F ²	1,024
Weighting details	w = 1/[σ ² (Fo ²) + (0,0371*P) ² + 0,0333*P] where P = (Fo ² + 2Fc ²)/3
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0238, wR ₂ = 0,0630
R indices (all data)	R ₁ = 0,0259, wR ₂ = 0,0644
Largest diff, peak and hole	0,305 and -0,128 eÅ ⁻³
Treatment of hydrogen atoms	Riding model on idealized geometries with the 1,2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U _{ij} of the corresponding carbon atom;

Tabla 9.1.2.2 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura para la δ -valerotirolactona

	x	y	z	U(eq)
S(1)	3868(1)	3450(1)	7637(1)	32(1)
O(1)	4065(1)	7031(1)	7587(1)	40(1)
C(2)	6070(2)	743(1)	7358(2)	34(1)
C(3)	8316(2)	244(1)	7979(2)	33(1)
C(4)	9169(1)	1982(2)	6858(2)	32(1)
C(5)	7807(1)	4168(2)	7482(2)	30(1)
C(6)	5260(1)	5126(1)	7528(1)	26(1)

Tabla 9.1.2.3 Parámetros de desplazamiento anisotrópico obtenidos del análisis de difracción de rayos X para el δ -valerotirolactona. El factor exponencial de los desplazamientos toma la forma $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
S(1)	25(1)	33(1)	40(1)	-6(1)	-6(1)	-14(1)
O(1)	38(1)	29(1)	50(1)	-12(1)	-4(1)	-10(1)
C(2)	41(1)	29(1)	36(1)	-6(1)	-7(1)	-17(1)
C(3)	33(1)	27(1)	32(1)	-5(1)	-6(1)	-7(1)
C(4)	24(1)	36(1)	31(1)	-8(1)	-1(1)	-10(1)
C(5)	28(1)	36(1)	32(1)	-9(1)	-3(1)	-17(1)
C(6)	29(1)	29(1)	19(1)	-5(1)	-2(1)	-13(1)

Tabla 9.1.1.4 Coordenadas de Hidrógenos ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento i ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) δ -valerotirolactona

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	6293	692	6032	41
H(2B)	5569	-377	8072	41
H(3A)	9405	-1194	7797	40
H(3B)	8127	232	9316	40
H(4A)	9008	2249	5525	38
H(4B)	10743	1449	7004	38
H(5A)	8317	5250	6684	36
H(5B)	8164	3913	8758	36

Tabla 9.1.2.5. Longitudes de enlace (\AA) y ángulos de enlace ($^\circ$) obtenidos por difracción de rayos X para la δ -valerotirolactona

S(1)-C(6)	1,7681(8)
S(1)-C(2)	1,8230(9)
O(1)-C(6)	1,2048(10)
C(2)-C(3)	1,5111(14)
C(3)-C(4)	1,5201(13)
C(4)-C(5)	1,5215(12)
C(5)-C(6)	1,5100(12)
C(6)-S(1)-C(2)	106,80(4)
C(3)-C(2)-S(1)	113,33(6)
C(2)-C(3)-C(4)	111,18(8)
C(3)-C(4)-C(5)	111,83(8)
C(6)-C(5)-C(4)	117,26(7)
O(1)-C(6)-C(5)	122,25(8)
O(1)-C(6)-S(1)	116,47(7)
C(5)-C(6)-S(1)	121,19(6)

Tabla 9.1.2.6. Ángulos de torsión para la δ -valerotirolactona [°]

C(6)-S(1)-C(2)-C(3)	25,39(9)
S(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-57,84(11)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	72,47(12)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-51,32(13)
C(4)-C(5)-C(6)-O(1)	-163,48(10)
C(4)-C(5)-C(6)-S(1)	20,14(13)
C(2)-S(1)-C(6)-O(1)	176,26(8)
C(2)-S(1)-C(6)-C(5)	-7,16(10)

9.1.3. ϵ -caprotiolactona dímera**Tabla 9.1.3.1** Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura de la ϵ -caprotiolactona dímera

Empirical formula	C ₁₂ H ₂₀ O ₂ S ₂
Formula weight	260,40
Density (calculated)	1,328 Mg/m ³
F(000)	1120
Temperature	130(2) K
Crystal size	0,4 x 0,3 x 0,1 mm ³
Wavelength	71,073 pm
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 918,46(2) pm α = 90° b = 914,00(2) pm β = 92,787(2)°, c = 3106,57(8) pm γ = 90°
Volume	2,60479(10) nm ³
Z	8
Theta range for data collection°	2,63 to 30,51°
Completeness to theta = 29,46°	99,9 %
Index ranges	-12<=h<=13, -13<=k<=13, -44<=l<=44
Absorption coefficient ¹	0,393 mm ⁻¹

Max, / min, transmission	1 / 0,98892
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Reflections collected	37314
Independent reflections	7947 [R(int) = 0,0495]
Data / restraints / parameters	7947 / 866 / 454
Goodness-of-fit on F ²	0,932
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0430, wR2 = 0,0626
R indices (all data)	R1 = 0,0966, wR2 = 0,0711
Extinction coefficient	0,011(2)
Largest diff, peak and hole	0,221 and -0,183 e,Å ⁻³

Tabla 9.1.3.2 Coordenadas atómicas (x10⁴) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes (Å²x10³) obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura para la ε-caprotiolactona dímera

	x	y	z	U(eq)
S(1)	8525(1)	6821(1)	1811(1)	25(1)
C(1)	9153(13)	5360(20)	1471(5)	32(1)
C(2)	10771(10)	5032(14)	1559(4)	26(1)
C(3)	11137(12)	4407(16)	2003(4)	21(1)
C(4)	12770(11)	4253(13)	2105(3)	23(1)
C(5)	13159(15)	3713(14)	2559(3)	29(1)
C(6)	12581(5)	4611(4)	2912(1)	31(1)
O(1)	12901(3)	5920(3)	2972(1)	40(1)
S(2)	11341(1)	3680(1)	3229(1)	26(1)
C(7)	10649(15)	5130(20)	3562(5)	32(1)
C(8)	9013(13)	5330(20)	3465(5)	27(1)
C(9)	8660(16)	6030(30)	3027(5)	24(1)
C(10)	7028(16)	6100(20)	2922(3)	26(1)
C(11)	6640(20)	6750(20)	2475(4)	28(1)
C(12)	7261(5)	5878(4)	2117(1)	27(1)

	x	y	z	U(eq)
O(2)	6899(3)	4597(3)	2045(1)	36(1)
S(1F)	6974(2)	5336(2)	2075(1)	25(1)
C(1F)	6560(30)	6710(30)	2469(6)	28(1)
C(2F)	7030(20)	6210(30)	2922(5)	26(1)
C(3F)	8660(20)	5990(40)	3000(7)	24(1)
C(4F)	9078(19)	5450(30)	3452(7)	27(1)
C(5F)	10700(20)	5250(30)	3542(8)	32(1)
C(6F)	11442(6)	4327(6)	3209(2)	31(1)
O(1F)	11017(4)	3072(4)	3136(1)	39(1)
S(2F)	12864(2)	5181(2)	2952(1)	30(1)
C(7F)	13350(20)	3840(20)	2555(5)	29(1)
C(8F)	12912(17)	4470(20)	2111(5)	23(1)
C(9F)	11279(18)	4590(30)	2023(7)	21(1)
C(10F)	10861(14)	5230(20)	1580(6)	26(1)
C(11F)	9207(18)	5270(30)	1489(7)	32(1)
C(12F)	8428(6)	6152(6)	1819(2)	32(1)
O(2F)	8878(4)	7403(4)	1904(1)	39(1)
S(3)	-168(1)	12999(1)	-426(1)	27(1)
C(13)	-1451(16)	13411(15)	-20(3)	27(1)
C(14)	-858(14)	12983(8)	428(3)	25(1)
C(15)	-687(1)	11350(1)	499(1)	24(1)
C(16)	-74(17)	10948(11)	947(3)	26(1)
C(17)	109(16)	9300(13)	1012(4)	30(1)
C(18)	968(4)	8557(5)	675(1)	28(1)
O(3)	2173(3)	9015(3)	584(1)	33(1)
S(3F)	1567(1)	8568(2)	701(1)	26(1)
C(13F)	120(20)	9302(17)	1012(5)	30(1)
C(14F)	70(20)	10954(15)	933(4)	26(1)
C(15F)	-687(1)	11350(1)	499(1)	24(1)
C(16F)	-775(19)	12989(10)	429(3)	25(1)
C(17F)	-1430(20)	13400(20)	-17(4)	27(1)
C(18F)	-620(6)	12707(8)	-378(2)	35(2)
O(3F)	679(5)	13047(3)	-424(1)	34(1)

–	x	y	z	U(eq)
<hr/>				
S(4)	6460(1)	6322(1)	-714(1)	29(1)
C(19)	4957(12)	5544(8)	-1042(2)	37(1)
C(20)	4771(8)	3921(6)	-946(2)	30(1)
C(21)	4219(1)	3621(1)	-503(1)	25(1)
C(22)	4158(17)	2001(6)	-395(3)	29(1)
C(23)	3564(12)	1675(13)	46(2)	32(1)
C(24)	4462(3)	2385(4)	407(1)	30(1)
O(4)	5772(3)	2108(2)	469(1)	40(1)
S(4F)	5016(3)	2089(3)	427(1)	29(1)
C(19F)	3570(30)	1640(30)	30(7)	32(1)
C(20F)	4080(50)	1983(16)	-418(7)	29(1)
C(21F)	4219(1)	3621(1)	-503(1)	25(1)
C(22F)	4930(20)	3937(15)	-927(4)	30(1)
C(23F)	4990(30)	5560(20)	-1033(6)	37(1)
C(24F)	5812(8)	6464(9)	-688(2)	37(2)
O(4F)	7086(7)	6059(6)	-602(2)	45(1)

Tabla 9.1.3.3 Parámetros de desplazamiento anisotrópico obtenidos del análisis de difracción de rayos X para el ε -caprotiolactona dímera. El factor exponencial de los desplazamientos toma la forma $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
S(1)	28(1)	21(1)	25(1)	1(1)	-1(1)	-2(1)
C(1)	38(1)	37(2)	21(1)	-5(2)	-5(1)	7(1)
C(2)	33(1)	24(3)	21(1)	-3(2)	4(1)	-3(2)
C(3)	23(2)	18(3)	23(1)	-1(2)	2(1)	-6(2)
C(4)	24(2)	14(3)	32(1)	0(1)	5(1)	-7(2)
C(5)	24(3)	27(2)	37(1)	0(1)	-1(1)	3(2)
C(6)	42(2)	18(2)	31(2)	4(2)	-12(1)	-1(2)
O(1)	59(1)	19(1)	42(1)	-2(1)	5(1)	-9(1)
S(2)	29(1)	21(1)	29(1)	2(1)	-2(1)	0(1)
C(7)	40(1)	34(3)	21(1)	-4(2)	-7(1)	9(1)
C(8)	34(1)	27(3)	20(1)	1(1)	0(1)	2(2)
C(9)	29(1)	24(1)	19(2)	1(1)	0(1)	2(1)
C(10)	28(1)	23(2)	26(1)	1(1)	2(1)	2(1)
C(11)	29(2)	27(1)	28(1)	-1(1)	-3(1)	7(1)
C(12)	32(2)	23(2)	26(2)	3(2)	-13(1)	-4(2)
O(2)	55(1)	18(1)	35(1)	-6(1)	2(1)	-10(1)
S(1F)	27(1)	28(1)	22(1)	-1(1)	-1(1)	-4(1)
C(1F)	29(2)	27(1)	28(1)	-1(1)	-3(1)	7(1)
C(2F)	28(1)	23(2)	26(1)	1(1)	2(1)	2(1)
C(3F)	29(1)	24(1)	19(2)	1(1)	0(1)	2(1)
C(4F)	34(1)	27(3)	20(1)	1(1)	0(1)	2(2)
C(5F)	40(1)	34(3)	21(1)	-4(2)	-7(1)	9(1)
C(6F)	33(2)	25(3)	32(2)	11(3)	-12(2)	-1(3)
O(1F)	40(2)	26(2)	50(2)	-8(2)	3(1)	-9(1)
S(2F)	34(1)	26(1)	30(1)	0(1)	-3(1)	-2(1)
C(7F)	24(3)	27(2)	37(1)	0(1)	-1(1)	3(2)
C(8F)	24(2)	14(3)	32(1)	0(1)	5(1)	-7(2)
C(9F)	23(2)	18(3)	23(1)	-1(2)	2(1)	-6(2)
C(10F)	33(1)	24(3)	21(1)	-3(2)	4(1)	-3(2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(11F)	38(1)	37(2)	21(1)	-5(2)	-5(1)	7(1)
C(12F)	39(2)	19(2)	36(2)	1(2)	-12(2)	-4(2)
O(2F)	38(2)	27(2)	52(2)	-5(2)	4(1)	-12(1)
S(3)	28(1)	26(1)	26(1)	-1(1)	2(1)	-5(1)
C(13)	25(1)	26(1)	31(1)	1(1)	3(1)	4(1)
C(14)	23(1)	25(1)	28(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
C(15)	24(1)	25(1)	23(1)	-3(1)	1(1)	-1(1)
C(16)	29(2)	31(1)	19(1)	-2(1)	4(1)	0(1)
C(17)	36(1)	34(1)	22(1)	5(1)	4(1)	1(1)
C(18)	23(2)	34(2)	26(1)	10(1)	-7(2)	-1(2)
O(3)	26(1)	34(1)	38(1)	-2(1)	4(1)	-8(1)
S(3F)	22(1)	26(1)	28(1)	0(1)	-4(1)	-3(1)
C(13F)	36(1)	34(1)	22(1)	5(1)	4(1)	1(1)
C(14F)	29(2)	31(1)	19(1)	-2(1)	4(1)	0(1)
C(15F)	24(1)	25(1)	23(1)	-3(1)	1(1)	-1(1)
C(16F)	23(1)	25(1)	28(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
C(17F)	25(1)	26(1)	31(1)	1(1)	3(1)	4(1)
C(18F)	25(4)	35(3)	42(3)	16(2)	-13(2)	-5(2)
O(3F)	16(2)	49(2)	37(1)	-1(1)	1(1)	-8(1)
S(4)	22(1)	33(1)	33(1)	6(1)	5(1)	-1(1)
C(19)	39(1)	48(1)	23(1)	10(1)	-3(1)	-12(1)
C(20)	28(2)	41(1)	21(1)	-3(1)	1(1)	-2(1)
C(21)	24(1)	27(1)	24(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
C(22)	26(2)	26(1)	34(1)	-3(1)	-1(1)	-3(1)
C(23)	26(1)	28(1)	41(1)	8(1)	-3(1)	-7(1)
C(24)	26(2)	35(2)	30(1)	14(1)	8(1)	-2(1)
O(4)	18(1)	61(1)	41(1)	5(1)	-1(1)	3(1)
S(4F)	29(2)	32(1)	25(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
C(19F)	26(1)	28(1)	41(1)	8(1)	-3(1)	-7(1)
C(20F)	26(2)	26(1)	34(1)	-3(1)	-1(1)	-3(1)
C(21F)	24(1)	27(1)	24(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
C(22F)	28(2)	41(1)	21(1)	-3(1)	1(1)	-2(1)
C(23F)	39(1)	48(1)	23(1)	10(1)	-3(1)	-12(1)
C(24F)	15(3)	51(4)	46(4)	17(3)	13(3)	13(4)

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(4F)	26(3)	46(3)	60(3)	-2(2)	-7(2)	11(2)

Tabla 9.1.3.4. Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) obtenidos por difracción de rayos X para la ϵ -caprotiolactona

S(1)-C(12)	176,0(4)
S(1)-C(1)	181,2(9)
C(1)-C(2)	152,8(7)
C(2)-C(3)	151,7(8)
C(3)-C(4)	152,4(7)
C(4)-C(5)	152,0(7)
C(5)-C(6)	148,7(9)
C(6)-O(1)	124,4(5)
C(6)-S(2)	176,2(4)
S(2)-C(7)	181,5(9)
C(7)-C(8)	152,9(8)
C(8)-C(9)	152,3(9)
C(9)-C(10)	152,0(9)
C(10)-C(11)	153,3(9)
C(11)-C(12)	150,7(9)
C(12)-O(2)	123,4(5)
S(1F)-C(12F)	175,3(6)
S(1F)-C(1F)	180,7(13)
C(1F)-C(2F)	152,2(11)
C(2F)-C(3F)	152,3(12)
C(3F)-C(4F)	151,9(12)
C(4F)-C(5F)	151,8(11)
C(5F)-C(6F)	152,0(12)
C(6F)-O(1F)	122,9(7)
C(6F)-S(2F)	174,7(6)

S(2F)-C(7F)	181,0(12)
C(7F)-C(8F)	152,9(11)
C(8F)-C(9F)	151,6(11)
C(9F)-C(10F)	152,8(11)
C(10F)-C(11F)	153,2(11)
C(11F)-C(12F)	151,2(11)
C(12F)-O(2F)	124,0(7)
S(3)-C(18)#1	176,3(4)
S(3)-C(13)	180,5(9)
C(13)-C(14)	152,2(8)
C(14)-C(15)	151,6(7)
C(15)-C(16)	151,9(8)
C(16)-C(17)	152,8(8)
C(17)-C(18)	150,4(9)
C(18)-O(3)	122,8(5)
C(18)-S(3)#1	176,3(4)
S(3F)-C(18F)#1	174,2(6)
S(3F)-C(13F)	180,8(11)
C(13F)-C(14F)	153,0(10)
C(16F)-C(17F)	153,3(10)
C(17F)-C(18F)	151,8(11)
C(18F)-O(3F)	124,8(6)
C(18F)-S(3F)#1	174,2(6)
S(4)-C(24)#2	176,0(4)
S(4)-C(19)	182,1(6)
C(19)-C(20)	152,4(5)
C(20)-C(21)	151,4(4)
C(21)-C(22)	151,9(5)
C(22)-C(23)	152,7(5)
C(23)-C(24)	150,8(7)
C(24)-O(4)	123,5(4)
C(24)-S(4)#2	176,0(4)
S(4F)-C(24F)#2	174,5(7)
S(4F)-C(19F)	181,2(14)
C(19F)-C(20F)	152,2(13)
C(22F)-C(23F)	152,2(12)
C(23F)-C(24F)	152,4(13)

C(24F)-O(4F)	124,4(10)
C(24F)-S(4F)#2	174,5(7)
C(12)-S(1)-C(1)	101,0(7)
C(2)-C(1)-S(1)	112,2(7)
C(3)-C(2)-C(1)	114,0(7)
C(2)-C(3)-C(4)	113,3(7)
C(5)-C(4)-C(3)	114,1(7)
C(6)-C(5)-C(4)	115,3(7)
O(1)-C(6)-C(5)	123,6(7)
O(1)-C(6)-S(2)	122,2(4)
C(5)-C(6)-S(2)	114,2(6)
C(6)-S(2)-C(7)	102,7(8)
C(8)-C(7)-S(2)	110,0(9)
C(9)-C(8)-C(7)	113,0(8)
C(10)-C(9)-C(8)	112,1(9)
C(9)-C(10)-C(11)	113,5(9)
C(12)-C(11)-C(10)	112,6(9)
O(2)-C(12)-C(11)	121,7(10)
O(2)-C(12)-S(1)	123,2(4)
C(11)-C(12)-S(1)	115,1(10)
C(12F)-S(1F)-C(1F)	101,5(12)
C(2F)-C(1F)-S(1F)	111,1(13)
C(1F)-C(2F)-C(3F)	114,5(12)
C(4F)-C(3F)-C(2F)	113,0(12)
C(5F)-C(4F)-C(3F)	114,4(12)
C(4F)-C(5F)-C(6F)	114,1(11)
O(1F)-C(6F)-C(5F)	119,6(13)
O(1F)-C(6F)-S(2F)	124,8(5)
C(5F)-C(6F)-S(2F)	115,6(13)
C(6F)-S(2F)-C(7F)	102,8(8)
C(8F)-C(7F)-S(2F)	107,3(10)
C(9F)-C(8F)-C(7F)	113,7(10)
C(8F)-C(9F)-C(10F)	113,2(11)
C(9F)-C(10F)-C(11F)	112,2(10)
C(12F)-C(11F)-C(10F)	112,7(10)
O(2F)-C(12F)-C(11F)	118,3(12)
O(2F)-C(12F)-S(1F)	123,3(5)

C(11F)-C(12F)-S(1F)	118,4(12)
C(18)#1-S(3)-C(13)	101,6(6)
C(14)-C(13)-S(3)	111,6(7)
C(15)-C(14)-C(13)	114,6(7)
C(14)-C(15)-C(16)	113,8(5)
C(15)-C(16)-C(17)	113,2(7)
C(18)-C(17)-C(16)	114,2(7)
O(3)-C(18)-C(17)	121,0(7)
O(3)-C(18)-S(3)#1	122,4(3)
C(17)-C(18)-S(3)#1	116,6(7)
C(18F)#1-S(3F)-C(13F)	101,4(8)
C(14F)-C(13F)-S(3F)	107,5(10)
C(18F)-C(17F)-C(16F)	112,1(9)
O(3F)-C(18F)-C(17F)	119,3(10)
O(3F)-C(18F)-S(3F)#1	123,6(5)
C(17F)-C(18F)-S(3F)#1	117,1(10)
C(24)#2-S(4)-C(19)	101,1(4)
C(20)-C(19)-S(4)	111,1(5)
C(21)-C(20)-C(19)	113,5(4)
C(20)-C(21)-C(22)	113,2(4)
C(21)-C(22)-C(23)	114,0(6)
C(24)-C(23)-C(22)	112,2(6)
O(4)-C(24)-C(23)	121,3(7)
O(4)-C(24)-S(4)#2	123,0(3)
C(23)-C(24)-S(4)#2	115,6(6)
C(24F)#2-S(4F)-C(19F)	99,7(14)
C(20F)-C(19F)-S(4F)	109,1(16)
C(22F)-C(23F)-C(24F)	113,4(10)
O(4F)-C(24F)-C(23F)	114,8(13)
O(4F)-C(24F)-S(4F)#2	123,5(6)
C(23F)-C(24F)-S(4F)#2	121,6(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y+2,-z #2 -x+1,-y+1,-z

9.1.4. ω -heptadecatiolactona dímera**Tabla 9.1.4.1** Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura de la ω -heptadecatiolactona dímera

Empirical formula	C ₃₂ H ₆₀ O ₂ S ₂
Formula weight	540
Density (calculated)	1,127 Mg/m ³
F(000)	600
Temperature	100(2) K
Crystal size	0,4 x 0,3 x 0,1 mm ³
Wavelength	1,54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	a = 18,9838(12) Å α = 90° b = 7,7066(4) Å β = 90,131(5)° c = 10,8942(5) Å γ = 90°
Volume	1593,82(15) Å ³
Z	4
Theta range for data collection°	4,66 to 70,96 °
Completeness to theta = 29,46°	70,96 97,1 %
Index ranges	-22<=h<=22, -7<=k<=9, -13<=l<=13
Absorption coefficient ¹	1,690mm ⁻¹
Max, / min, transmission	1 / 0,98892
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Reflections collected/unique	8407 / 2995 [R(int) = 0,0390]
Independent reflections	7947 [R(int) = 0,0495]
Data / restraints / parameters	2995 / 0 / 163
Goodness-of-fit on F ²	0,961
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0461, wR2 = 0,1195
R indices (all data)	R1 = 0,0683, wR2 = 0,1306
Largest diff, peak and hole	0,416 and -0,243 e, Å ³

Tabla 9.1.4.2 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura para la ω -heptadecatiolactona dímica

	x	y	z	U(eq)
C(1)	4011(1)	8377(3)	9366(2)	22(1)
C(2)	3234(1)	8864(3)	9407(2)	22(1)
C(3)	2780(1)	7973(3)	8435(2)	22(1)
C(4)	2018(1)	8581(3)	8436(2)	22(1)
C(5)	1572(1)	7728(3)	7436(2)	22(1)
C(6)	823(1)	8422(3)	7367(2)	22(1)
C(7)	386(1)	7620(3)	6338(2)	22(1)
C(8)	-356(1)	8368(3)	6231(2)	21(1)
C(9)	-785(1)	7564(3)	5192(2)	23(1)
C(10)	1529(1)	1713(3)	4930(2)	21(1)
C(11)	1946(1)	2565(3)	5966(2)	22(1)
C(12)	2704(1)	1933(3)	6074(2)	20(1)
C(13)	3106(1)	2841(3)	7104(2)	20(1)
C(14)	3892(1)	2423(3)	7140(2)	21(1)
C(15)	4271(1)	3239(3)	8249(2)	20(1)
C(16)	4231(1)	5197(3)	8226(2)	20(1)
O	4242(1)	6060(2)	7300(1)	26(1)
S	4149(1)	6113(1)	9717(1)	23(1)

Tabla 9.1.4.3 Parámetros de desplazamiento anisotrópico obtenidos del análisis de difracción de rayos X para el ω -heptadecatiolactona dímera. El factor exponencial de los desplazamientos toma la forma $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	24(1)	22(1)	19(1)	1(1)	-8(1)	-3(1)
C(2)	23(1)	21(1)	22(1)	-3(1)	-7(1)	0(1)
C(3)	22(1)	25(1)	20(1)	-1(1)	-6(1)	2(1)
C(4)	21(1)	26(1)	20(1)	-1(1)	-3(1)	2(1)
C(5)	21(1)	23(1)	23(1)	-1(1)	-5(1)	1(1)
C(6)	19(1)	27(1)	19(1)	0(1)	-5(1)	0(1)
C(7)	21(1)	26(1)	20(1)	0(1)	-5(1)	-1(1)
C(8)	18(1)	28(1)	17(1)	0(1)	-3(1)	-2(1)
C(9)	19(1)	29(1)	20(1)	2(1)	-4(1)	-2(1)
C(10)	18(1)	27(1)	18(1)	1(1)	-3(1)	-3(1)
C(11)	20(1)	27(1)	19(1)	0(1)	-4(1)	-1(1)
C(12)	19(1)	24(1)	18(1)	1(1)	-3(1)	-2(1)
C(13)	19(1)	23(1)	17(1)	-1(1)	-2(1)	-1(1)
C(14)	20(1)	24(1)	18(1)	-3(1)	-3(1)	0(1)
C(15)	14(1)	24(1)	20(1)	-4(1)	-7(1)	2(1)
C(16)	13(1)	26(1)	20(1)	-3(1)	-6(1)	-1(1)
O	33(1)	28(1)	18(1)	1(1)	1(1)	-8(1)
S	26(1)	25(1)	17(1)	-1(1)	-5(1)	5(1)

Tabla 9.1.4.4 Coordenadas de Hidrógenos ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento U ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) ω -heptadecatiolactona dímera

	x	y	z	$U(eq)$
H(1A)	4268	9083	9952	26
H(1B)	4195	8624	8554	26
H(2A)	3191	10110	9306	26
H(2B)	3050	8573	10212	26
H(3A)	2981	8193	7632	27
H(3B)	2790	6730	8573	27
H(4A)	2008	9830	8322	27
H(4B)	1812	8328	9230	27
H(5A)	1799	7907	6649	26
H(5B)	1555	6488	7586	26
H(6A)	840	9669	7249	26
H(6B)	590	8203	8144	26
H(7A)	351	6380	6477	27
H(7B)	629	7795	5566	27
H(8A)	-323	9610	6097	25
H(8B)	-602	8184	6999	25
H(9A)	-537	7750	4425	27
H(9B)	-814	6321	5325	27
H(10A)	1777	1886	4162	25
H(10B)	1502	474	5080	25
H(11A)	1949	3810	5836	26
H(11B)	1707	2344	6736	26
H(12A)	2945	2136	5303	24
H(12B)	2704	692	6225	24

	x	y	z	U(eq)
H(13A)	3048	4084	7012	24
H(13B)	2899	2512	7883	24
H(14A)	4109	2841	6391	25
H(14B)	3952	1174	7168	25
H(15A)	4059	2814	9000	23
H(15B)	4761	2885	8246	23

Tabla 9.1.4.5. Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) obtenidos por difracción de rayos X para la ω -heptadecatiolactona dímera

C(1)-C(2)	1,523(3)
C(1)-S	1,806(2)
C(2)-C(3)	1,527(3)
C(3)-C(4)	1,520(3)
C(4)-C(5)	1,527(3)
C(5)-C(6)	1,522(3)
C(6)-C(7)	1,524(3)
C(7)-C(8)	1,526(3)
C(8)-C(9)	1,524(3)
C(9)-C(10)#1	1,524(3)
C(10)-C(9)#1	1,524(3)
C(10)-C(11)	1,526(3)
C(11)-C(12)	1,525(3)
C(12)-C(13)	1,525(3)
C(13)-C(14)	1,527(3)

C(14)-C(15)	1,539(3)
C(15)-C(16)	1,511(3)
C(16)-O	1,209(2)
C(16)-S	1,778(2)
C(2)-C(1)-S	111,81(15)
C(1)-C(2)-C(3)	114,45(17)
C(4)-C(3)-C(2)	113,33(17)
C(3)-C(4)-C(5)	113,11(17)
C(6)-C(5)-C(4)	113,61(17)
C(5)-C(6)-C(7)	113,63(18)
C(6)-C(7)-C(8)	113,83(18)
C(7)-C(8)-C(9)	113,23(18)
C(10)#1-C(9)-C(8)	114,15(18)
C(9)#1-C(10)-C(11)	112,74(18)
C(12)-C(11)-C(10)	114,08(18)
C(11)-C(12)-C(13)	112,37(17)
C(14)-C(13)-C(12)	114,12(17)
C(13)-C(14)-C(15)	112,91(17)
C(16)-C(15)-C(14)	111,81(17)
O-C(16)-C(15)	124,20(19)
O-C(16)-S	123,07(17)
C(15)-C(16)-S	112,73(15)
C(16)-S-C(1)	101,73(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y+1,-z+1

9.2. Apéndice II (Parámetros de medición GC-MS de los diferentes compuestos)

Tabla 9.2.1. Condiciones de medida empleadas para la especie γ -butirotiolactona

Fase móvil:	He	
Columna:	19091J-433 HP-5	
Longitud:	30 m	
Diámetro interno:	0,25 mm	
Relleno:	0,25 µm	
Volumen de inyección:	1 µl	
Temperatura del horno:	100 °C	
Temperatura de inyección:	250 °C	
Modo de inyección:	Split	
Modo de control de flujo:	presión	
Presión:	120 kPa	
Flujo total:	41,9 ml/min	
Flujo de la Columna:	1,85 ml/min	
Velocidad lineal:	49,9 cm/s	
Flujo de la purga:	3 ml/min	
Relación de Split:	20,0	
Programa de temperatura del horno:		
Velocidad (°C/min)	Temperatura °C	Tiempo sostenido (min)
-	100	2
10	250	1
15	300	
Programa de presión:		
Velocidad (kPa/min)	Presión (kPa)	Tiempo sostenido (min)
-	120	2
7	250	7
Temperatura de la fuente de iones:	200 °C	
Temperatura de la interfase:	250 °C	
Tiempo de corte del solvente:	4,5 min	
Potencial de ionización:	70 eV	

Tabla 9.2.2. Condiciones de medida empleadas para las especies δ -valerotirolactona, ϵ -caprotilactona y ω -hexadecationolactona

Fase móvil:	He	
Columna:	19091J-433 HP-5	
Longitud:	30 m	
Diámetro interno:	0,25 mm	
Relleno:	0,25 µm	
Volumen de inyección:	1 µl	
Temperatura del horno:	60 °C	
Temperatura de inyección:	200 °C	
Modo de inyección:	Split	
Modo de control de flujo:	presión	
Presión:	100 kPa	
Flujo total:	36,8 ml/min	
Flujo de la Columna:	1,61 ml/min	
Velocidad lineal:	46,3 cm/s	
Flujo de la purga:	3 ml/min	
Relación de Split:	20,0	
Programa de temperatura del horno:		
Velocidad (°C/min)	Temperatura °C	Tiempo sostenido (min)
-	60	3
7,5	160	2
25	300	3
Programa de presión:		
Velocidad (kPa/min)	Presión (kPa)	Tiempo sostenido (min)
-	120	2
7	250	7
Temperatura de la fuente de iones:	200 °C	
Temperatura de la interfase:	250 °C	
Tiempo de corte del solvente:	3 min	
Potencial de ionización:	70 eV	

Tabla 9.2.3. Condiciones de medida empleadas para las especies ω -heptadecatiolactona

Fase móvil:	He	
Columna:	19091J-433 HP-5	
Longitud:	30 m	
Diámetro interno:	0,25 mm	
Relleno:	0,25 µm	
Volumen de inyección:	1 µl	
Temperatura del horno:	40 °C	
Temperatura de inyección:	150 °C	
Modo de inyección:	Split	
Modo de control de flujo:	presión	
Presión:	100 kPa	
Flujo total:	40,4 ml/min	
Flujo de la Columna:	1,78 ml/min	
Velocidad lineal:	48,1 cm/s	
Flujo de la purga:	3 ml/min	
Relación de Split:	20,0	
Programa de temperatura del horno:		
Velocidad (°C/min)	Temperatura °C	Tiempo sostenido (min)
-	40	2
10	200	2
5	250	20
5	270	10
10	300	10
Programa de presión:		
Velocidad (kPa/min)	Presión (kPa)	Tiempo sostenido (min)
-	120	2
7	250	7
Temperatura de la fuente de iones:	200 °C	
Temperatura de la interfase:	250 °C	
Tiempo de corte del solvente:	3 min	
Potencial de ionización:	70 eV	

Publicaciones derivadas de este trabajo

1. **Nahir Y. Dugarte**, Mauricio F. Erben, Rosana M. Romano, Roland Boese, Mao-Fa Ge, Yao Li, Carlos O. Della Védova.. "Matrix Photochemistry, Photoelectron Spectroscopy, Solid-Phase Structure, and Ring Strain Energy of β -Propiothiolactone." *J. Phys. Chem.A* **2009**, *113*, 3662-3672.
2. **Nahir Y. Dugarte**, Mauricio F. Erben, Rosana M. Romano, Mao-Fa Ge, Yao Li, Carlos O. Della Védova.. "Matrix Photochemistry at Low Temperatures and Spectroscopic Properties of γ -Butyrolthiolactone" *A ser enviado*.
3. **Nahir Y. Dugarte**, Mauricio F. Erben, Roland Boese, Mao-Fa Ge, Yao Li, Carlos O. Della Védova.. "Molecular and Electronic Structure Of δ -Valerolthiolactone". *A ser enviado*